

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Paulette RIVET

Étude de la conformation moléculaire et de la conjugaison dans une série d' α -cyanocinnamonnitriles et d' α -cyanocinnamates d'éthyle E et Z.

Détermination et interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire, des moments dipolaires et de la susceptibilité diamagnétique de ces molécules.

Soutenue le 29 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM. H. LE MOAL

J. HOARAU

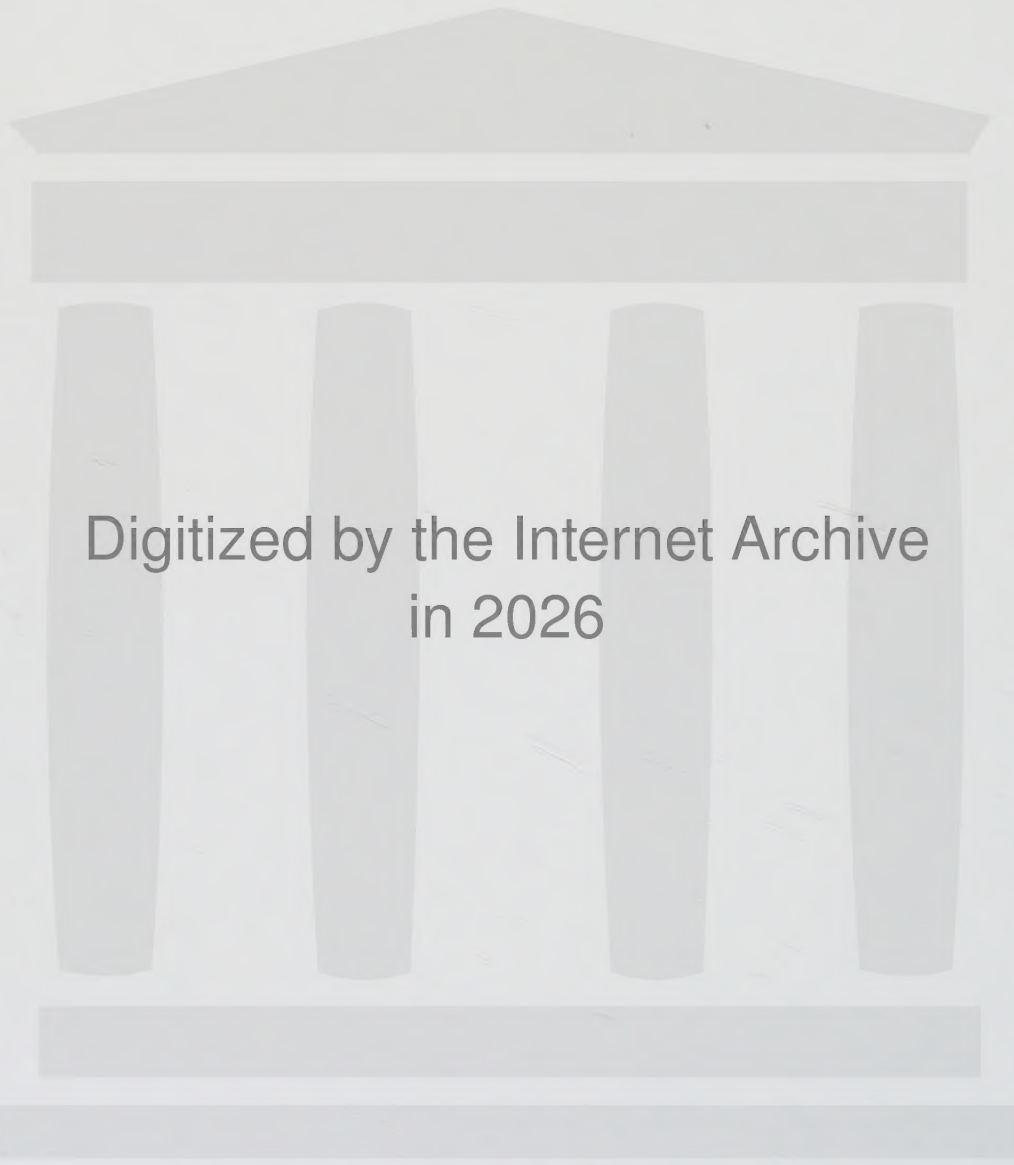
J. MEINNEL

R. CARRIÉ

Mme M. MARTIN

Président

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0005

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Paulette RIVET

Étude de la conformation moléculaire et de la conjugaison dans une série d' α -cyanocinnamonitriles et d' α -cyanocinnamates d'éthyle E et Z.

Détermination et interprétation des spectres de résonance magnétique nucléaire, des moments dipolaires et de la susceptibilité diamagnétique de ces molécules.

Soutenue le 29 Mai 1974 devant la Commission d'Examen

MM H. LE MOAL

J. HOARAU

J. MEINNEL

R. CARRIÉ

M^{me} M. MARTIN

Président

Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

$\hat{\alpha}$ Y

$R - JM - H$

Ce travail a été effectué au sein du Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale dans l'Equipe dirigée par Monsieur le Professeur MEINNEL. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir proposé un sujet de thèse, fourni les moyens matériels pour réaliser ce travail et pour m'avoir patiemment soutenue et aidée.

Monsieur le Recteur LE MOAL m'a fait l'honneur de présider le Jury. Qu'il soit assuré de la profonde et respectueuse gratitude de son ancienne élève.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur CARRIE qui m'a toujours accueillie dans son Laboratoire avec la plus grande bienveillance et dont j'ai reçu les conseils éclairés. Il m'a fourni un grand nombre de composés étudiés dans ce travail et m'a donné toutes facilités pour préparer les autres.

J'adresse l'expression de ma respectueuse gratitude à Madame le Professeur MARTIN et à Monsieur le Professeur HOARAU qui ont accepté de commenter et juger ce travail.

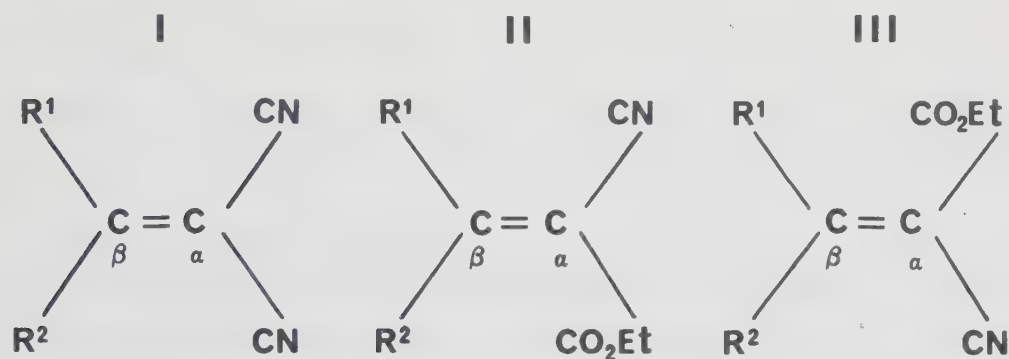
Ce témoignage s'adresse tout particulièrement à tous les Membres de notre Laboratoire pour l'ambiance amicale qu'ils ont su y créer. Je remercie tout spécialement F. TONNARD grâce à qui ont été effectués les calculs de constantes d'écran et de moments dipolaires, G. CHARBONNEAU pour l'aide qu'il m'a apporté pour les calculs d'anisotropie moléculaire et Madame GRANGER pour l'orientation des cristaux.

Je remercie vivement tous les Membres du Laboratoire de Monsieur le Professeur CARRIE pour leur sympathique collaboration. Je suis reconnaissante à Mesdames GREE et MARCHAND de leur aide pour l'enregistrement des spectres de R.M.N.

Je dois à Messieurs PINSARD, SAGET, LEFEUVRE et GEHANNO une aide précieuse pour la réalisation de l'appareil de mesures d'anisotropie magnétique et à Madame TCHEN la réalisation de ce mémoire ; qu'ils soient assurés de ma reconnaissance pour leur aimable collaboration.

INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches entreprises au Laboratoire, nous nous sommes intéressés à des molécules conjuguées de formule générale I, II et III (tableau 1).



— α -cyanocinnamonnitriles — — Ester α -cyanocinnamiques E et Z —

R^1 est un radical aromatique XC_6H_4

R^2 est un radical aliphatique ou aromatique XC_6H_4

X est un substituant situé sur le phényle en ortho, méta ou para du carbone β (X = NO_2 , F, Cl, Br, H, CH_3 , OH, OCH_3 ou $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

L'étude de leurs propriétés physicochimiques a déjà fait au Laboratoire l'objet d'un certain nombre de travaux relatifs à leur préparation [1 à 4] et réactivité [5 à 11], leur réduction polarographique [6 et 12], leur absorption infra-rouge [13] [14] et ultraviolette [14] et leur structure cristallographique [15] [16].

Quelques observations faites au cours de ces travaux, qui concernaient principalement l'étude de la préparation et de la réactivité de ces composés ont été le point de départ de notre travail.

Ainsi nous avons remarqué que, d'une part, le déplacement chimique des protons du groupement ester dépend, dans une même série, de la nature du groupement R^2 et que, d'autre part, les esters cis présentent en infra-rouge deux bandes de vibration $C=O$ alors que les esters trans ne présentent qu'une seule bande $C=O$. Supposant que ce comportement était lié à la conformation du groupement ester, il nous a paru intéressant de déterminer cette conformation dans les esters cis et dans les esters trans et d'étudier sa variation avec la nature du substituant R^2 .

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des protons aromatiques a attiré notre attention : pour certaines molécules il est du type $AA'BB'$ (ou $AA'BB'C$), pour d'autres tous les protons du phényle sont équivalents. Dans tous les cas les déplacements chimiques des protons A et A' situés sur le phényle en ortho du carbone β sont équivalents ; il en est de même pour les protons méta B et B'.

Etant donnée l'importance probable, sur les protons aromatiques, des effets de champ et d'anisotropie des groupements nitrile et ester situés en cis du phényle, cette équivalence ne peut s'expliquer, à priori, que par la rotation de ce phényle.

Mais cette rotation n'est pas compatible d'une part avec la conjugaison qui est importante dans ces composés, mise en évidence en particulier par la spectrophotométrie U.V., d'autre part avec la diminution de cette conjugaison lorsque l'encombrement stérique en R^2 augmente, qui se traduit par la diminution du coefficient d'extinction moléculaire ϵ de la bande de conjugaison.

On peut envisager l'existence de deux conformations symétriques par rapport au plan vinylique, qui laisse la conjugaison possible et expliquerait l'équivalence des protons ortho d'une part, des protons méta d'autre part.

Suivant ces cas possibles, cycle figé, rotation du cycle, existence de plusieurs conformations, la conjugaison dans ces molécules et la position des substituants sur le phényle par rapport au plan vinylique ne

sont pas les mêmes ce qui se traduira, en particulier sur les valeurs des moments dipolaires de ces molécules qui nous semblaient ainsi intéressants à étudier.

L'étude expérimentale et théorique des moments dipolaires a conduit à mettre en évidence la conjugaison dans ces molécules, sa variation avec la nature des groupements R^2 et des substituants X en para sur le cycle.

En résumé les problèmes qui nous ont intéressés et que nous avons essayé de résoudre par étude expérimentale et théorique des moments dipolaires et des spectres de résonance magnétique nucléaire sont les suivants :

1 ——— ETUDE des SPECTRES de RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE des PROTONS AROMATIQUES.

Nous tenterons :

- d'expliquer l'équivalence dans tous les cas des protons ortho d'une part et méta d'autre part,

- d'analyser le comportement caractéristique du phényle suivant qu'il se trouve en cis d'un nitrile ou d'un ester, et du changement observé dans la nature du spectre lorsque $R^2=H$ est substitué par un groupement plus volumineux,

- de mettre en évidence l'effet sur le spectre du substituant X en para.

Etant donnée la structure de ces composés, les éléments qui devraient influencer sur la nature du spectre sont d'une part la conjugaison, d'autre part les effets d'anisotropie et de champ électrique dus au groupement en cis du phényle (CN ou CO_2Et) et au substituant X en para du phényle. Afin de faciliter l'étude des spectres, il nous a paru intéressant d'essayer d'élucider dans chaque cas la part prise par chacun de ces éléments dans le type de spectre obtenu.

Dans ce but, nous avons comparé les déplacements chimiques expérimentaux aux valeurs théoriques correspondantes.

La grandeur que l'on peut calculer théoriquement est la constante d'écran. Ces calculs ont été faits par Tonnard à partir de l'expression

donnée par POPLE ^[17]. Le terme diamagnétique de cette expression σ_d^H a été déterminé d'après la relation établie par TONNARD et Coll. ^[18].

Notons que de manière générale peu d'études ont été faites sur les spectres des protons aromatiques.

2 ——— ETUDE de la CONFORMATION du GROUPEMENT ESTER.

Pour les esters cis, les calculs précédents devront être conduits pour plusieurs conformations possibles du groupement ester, la comparaison dans les différents cas, des valeurs théoriques et expérimentales pourront permettre alors de formuler une hypothèse sur cette conformation.

Pour les esters trans, nous tenterons de préciser la conformation de ce groupement en comparant le déplacement chimique expérimental du proton vinylique à la constante d'écran théorique.

Dans tous les cas les déplacements chimiques des protons du groupement ester nous aideront à préciser la conformation de ce groupement.

De plus, la comparaison des moments dipolaires expérimentaux et calculés d'une part théoriquement, d'autre part par additivité vectorielle des moments de groupe devrait nous permettre de vérifier les conclusions obtenues par résonance magnétique nucléaire.

Notons que HAYASHI ^[19] obtient, à partir de résultats de R.M.N. la conformation s-cis pour les β méthyl et β éthyl, α -cyanocinnamate de méthyle E.

3 ——— ETUDE de la POSITION du CYCLE par RAPPORT au PLAN VINYLIQUE.

Comme nous l'avons déjà exposé il s'agit de préciser si dans ces molécules, le cycle est figé, s'il tourne ou s'il présente plusieurs conformations.

Nous étudierons d'abord les molécules où $R^2=H$ puis celles où ce substituant devient plus volumineux.

Notons le cas particulier où R^2 est un phényle : pour certains auteurs ^[20]^[21] les deux phényles forment un certain angle avec le plan vinylique,

d'autres $|^{22}|^{23}|$ considèrent que l'un des cycles est coplanaire avec ce plan, l'autre lui étant sensiblement perpendiculaire. Les données polarographiques $|^{12}|$ montrent que l'interaction des deux cycles liés au carbone β n'entraîne pas une inhibition stérique totale de l'effet mésomère.

4 ——— ETUDE de la CONJUGAISON.

Nous étudierons la conjugaison dans l' α -cyanocinnamitrile et dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle, puis sa variation avec les substituants X et R².

5 ——— ETUDE des SUBSTITUANTS X.

La position des substituants, par rapport au plan vinylique, en ortho, en méta et en para, pour les substituants angulaires, est liée à celle du cycle. Connaissant celle-ci, nous pourrions préciser quelques points concernant ces substituants, telle que position de OH et OCH₃ par rapport au cycle, hybridation de l'atome d'azote dans N(CH₃)₂, substituant en ortho.

Enfin, il sera intéressant de mettre en évidence les effets sur la molécule des substituants en para en particulier sur la conjugaison par les moments dipolaires. Ces composés pouvant être considérés comme des dérivés disubstitués du benzène XC₆H₄Y, nous étudierons l'écart à l'additivité XC₆H₅ + YC₆H₅.

Afin de faciliter la présentation de ce travail, nous donnerons d'abord les résultats obtenus à partir de la résonance magnétique nucléaire (Chapitre 1), puis ceux relatifs aux moments dipolaires (Chapitre 2).



Nous intéressant d'autre part à la susceptibilité diamagnétique des molécules conjuguées, les composés étudiés dont nous avons par résonance magnétique et moment dipolaire une bonne connaissance, nous ont paru intéressants pour une telle étude :

Les composés aromatiques se caractérisent du point de vue diamagnétique par une exaltation importante due à la présence des électrons π et qui correspond à un accroissement en valeur absolue de la susceptibilité dirigée perpendiculairement au plan des noyaux aromatiques. Cette exaltation se reflète dans l'écart avec les systématiques magnétochimiques et dans l'anisotropie.

Dans la systématique de Pascal, PACAULT ^[24] définit, pour les hydrocarbures aromatiques, un incrément Λ , $\Lambda = \bar{\chi}_M - (\sum \chi_A + n \lambda_{C=C})$, qui représente l'exaltation du diamagnétisme due à la délocalisation électronique.

Puisque dans chaque série une molécule ne diffère de la suivante que par la nature soit du substituant X soit du substituant R^2 , il nous a semblé que l'on devrait retrouver par l'étude de la susceptibilité moyenne les caractéristiques des molécules étudiées, mises en évidence par résonance magnétique et moment dipolaire.

Etant données les difficultés expérimentales rencontrées lors des mesures de susceptibilité magnétique, nous n'avons étudié que les dinitriles.

En se basant sur la méthode des orbitales moléculaires, LONDON ^[25] ^[26] a calculé la contribution des électrons π à l'anisotropie diamagnétique des hydrocarbures aromatiques.

HOARAU ^[27] a montré que, même en tenant compte des termes négligés par LONDON, ce qui n'apporte qu'une faible correction, ΔK_{London} reste inférieur à l'anisotropie expérimentale. La différence entre ces deux termes étant représentée essentiellement par la contribution des électrons σ et par une contribution correspondant à un couplage entre les orbitales π et σ dû au champ magnétique.

HOARAU ^[28] propose de comparer ΔK_{London} et Λ : ces deux termes rendent compte de l'exaltation du diamagnétisme et Λ étant relatif à des mesures moyennes il n'y a pas à tenir compte des anisotropies des liaisons σ .

Afin de compléter notre étude de l'incrément Λ nous avons calculé, pour quelques molécules, le terme ΔK_{London} .

Nous exposerons d'abord quelques-uns des résultats obtenus par HOARAU puis nous interpréterons les valeurs de χ_M , Λ et ΔK_{London} obtenues pour les dinitriles étudiés. (Chapitre 3)

La détermination expérimentale de l'anisotropie d'une molécule est la meilleure méthode pour mettre en évidence l'excitation diamagnétique due aux électrons π et l'effet des substituants sur cette excitation.

Nous avons ainsi été amené à envisager la mesure de l'anisotropie cristalline de quelques uns de nos composés dont nous disposons de monocristaux et ceci à température ordinaire et à basse température (afin d'étudier dans le travail ultérieur l'oscillation des molécules).

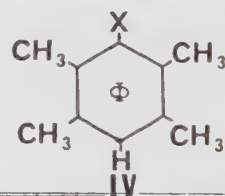
Mais la détermination de l'anisotropie moléculaire nécessite de plus la connaissance de la position des molécules dans le cristal. Parmi les trois séries de composés étudiés, seule la structure cristallographique de l'acrylonitrile 6 a pu être déterminée au Laboratoire ⁽¹³⁾ et ceci seulement à température ordinaire.

Ce composé est donc finalement le seul de ces trois séries dont nous ayons mesuré l'anisotropie cristalline à température ordinaire et à basse température.

L'appareil construit au Laboratoire pour les mesures d'anisotropie d'après LAMARCA ⁽¹²⁾ a été mis en point en étudiant le durène (composé dont l'anisotropie est connue ⁽¹⁴⁾) et quelques-uns de ses dérivés, molécules plus simples et dont on dispose facilement de monocristaux au Laboratoire.

Les résultats d'anisotropie cristalline et moléculaire feront l'objet du Chapitre 4.

$ \begin{array}{c} R^1 \quad \quad CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^2 \quad \quad CN \end{array} $ I		$ \begin{array}{c} R^1 \quad \quad CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^2 \quad \quad CO_2Et \end{array} $ II		$ \begin{array}{c} R^1 \quad \quad CO_2Et \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R^2 \quad \quad CN \end{array} $ III	
N°		N°		N°	
1	$(CH_3)_2C=CH_2$	28	$R^1=C_6H_5, R^2=H$	45	$R^1=C_6H_5, R^2=H$
2	$R^1=R^2=CH_3$	29	$R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$	46	$R^1=pCH_3C_6H_4, R^2=H$
3	$R^1=CH_3, R^2=C_2H_5$	30	$R^1=C_6H_5, R^2=C_2H_5$	47	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=H$
4	$R^1=R^2=C_2H_5$	31	$R^1=R^2=C_6H_5$	48	$R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$
5	$(C_6H_5)HC=CH_2$	32	$R^1=pFC_6H_4, R^2=H$	49	$R^1=pClC_6H_4, R^2=CH_3$
6	$R^1=C_6H_5, R^2=H$	33	$R^1=pClC_6H_4, R^2=H$	50	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=CH_3$
7	$R^1=C_6H_5, R^2=CH_3$	34	$R^1=pBrC_6H_4, R^2=H$	51	$R^1=pNO_2C_6H_4, R^2=CH_3$
8	$R^1=C_6H_5, R^2=C_2H_5$	35	$R^1=pCH_3C_6H_4, R^2=H$	52	$R^1=C_6H_5, R^2=C_2H_5$
9	$(C_6H_5)_2C=CH_2$	36	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=H$	53	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=C_2H_5$
10	$R^1=R^2=C_6H_5$	37	$R^1=pOHC_6H_4, R^2=H$	54	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=C_6H_5^*$
11	$R^1=pFC_6H_4, R^2=H$	38	$R^1=pN(CH_3)_2C_6H_4, R^2=H$	55	$R^1=R^2=pOCH_3C_6H_4^*$
12	$R^1=pClC_6H_4, R^2=H$	39	$R^1=pNO_2C_6H_4, R^2=H$	56	$R^1=R^2=pClC_6H_4^*$
13	$R^1=pBrC_6H_4, R^2=H$	40	$R^1=oNO_2C_6H_4, R^2=H$	57	$R^1=R^2=pNO_2C_6H_4$
14	$R^1=pCH_3C_6H_4, R^2=H$	41	$R^1=mNO_2C_6H_4, R^2=H$		
15	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=H$	42	$R^1=pNH_2C_6H_4, R^2=CH_3$		
16	$R^1=pOHC_6H_4, R^2=H$	43	$R^1=pNO_2C_6H_4, R^2=CH_3$		
17	$R^1=pN(CH_3)_2C_6H_4, R^2=H$	44	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=C_6H_5^*$		
18	$R^1=pNO_2C_6H_4, R^2=H$				
19	$R^1=oNO_2C_6H_4, R^2=H$			58	$X=H$
20	$R^1=mNO_2C_6H_4, R^2=H$			59	$X=Cl$
21	$R^1=pClC_6H_4, R^2=CH_3$			60	$X=I$
22	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=CH_3$				
23	$R^1=pClC_6H_4, R^2=C_6H_5$				
24	$R^1=pOCH_3C_6H_4, R^2=C_6H_5$				
25	$R^1=R^2=pOCH_3C_6H_4$				
26	$(C_6H_5)_2HC-CH(CN)_2$				
27	$R^1=(C_6H_5)_2C=CH, R^2=H$				

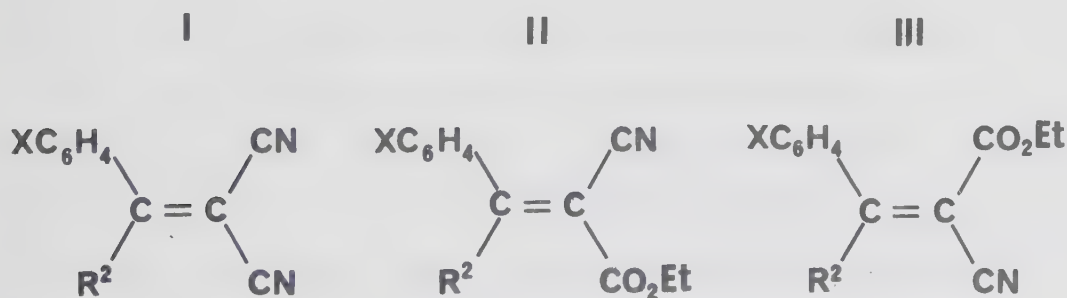


COMPOSES ETUDIES

Il s'agit pour ces composés d'esters méthyliques. Les composés 1, 5 et 9 n'ont pas été étudiés expérimentalement. Les composés 45, 46 et 47 ont été préparés par la méthode d'HAYASHI [19].

1 — Etude par Résonance Magnétique Nucléaire de la Structure des Dinitriles et Esters Nitriles Ethyléniques

Nous nous proposons, dans les composés I, II et III, de faire le point sur les éléments de structure que l'on peut déterminer à partir de leurs effets sur les spectres de résonance magnétique nucléaire, telles que position du phényle par rapport au plan vinylique suivant la nature de R^2 (H, CH_3 , C_2H_5 ou C_6H_5) et conformation du groupement ester.



R^2 est un radical aliphatique ou aromatique XC_6H_4 , X est un substituant en ortho, méta ou para.

Nous allons tenter de résoudre ces problèmes en étudiant, théoriquement et expérimentalement, le déplacement chimique du proton vinylique et des protons aromatiques.

Chapitre 1

1.1 ——— ETUDE THEORIQUE

- 1.1.1 ——— Terme diamagnétique σ_d^{HH}
- 1.1.2 ——— Anisotropie des atomes voisins
- 1.1.3 ——— Effet de champ électrique

1.2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE

1.3 ——— INTERPRETATION des RESULTATS

- 1.3.1 ——— Le proton vinylique
 - 1.3.1.1 ——— Comparaison entre les différentes séries de composés.
Conformation de l'ester trans
 - 1.3.1.2 ——— Variation de δ_H avec la substitution sur le phényle
- 1.3.2 ——— Les protons aromatiques
 - 1.3.2.1 ——— Résultats expérimentaux
 - a) $R^2=H$, variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X
 - b) $X=H$, variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec R^2
 - c) Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X et R^2
 - 1.3.2.2 ——— Résultats théoriques
 - a) Calcul des constantes d'écran
 - b) résultats
 - 1.3.2.3 ——— Equivalence des protons ortho d'une part et des protons méta d'autre part.
 - 1.3.2.4 ——— Conformation du groupement ester
 - a) dans les esters cis
 - b) dans l'ensemble des esters cis et trans
 - 1.3.2.5 ——— Interprétation du type des spectres obtenus
 - 1.3.2.6 ——— Position des phényles lorsque $R^1=R^2=pXC_6H_4$

CONCLUSION.

1.1 ——— ETUDE THEORIQUE

On sait que le déplacement chimique d'un noyau donné qui fait partie d'une molécule que nous désignons par échantillon, est mesuré par comparaison avec un corps de référence et s'exprime par rapport aux constantes d'écran des noyaux correspondants par :

$$\delta = \sigma_{\text{réf}} - \sigma_{\text{éch}}$$

La constante d'écran varie en sens opposé du déplacement chimique :

$$\Delta\delta = - \Delta\sigma$$

La grandeur que l'on peut calculer théoriquement est la constante d'écran et plusieurs auteurs [17][31] en ont établi une expression dans le cadre d'une méthode LCAO. Cette expression s'exprime sous la forme de la somme d'un terme diamagnétique et d'un terme paramagnétique.

Ce dernier terme se réduit essentiellement, dans le cas des protons, à l'anisotropie des atomes voisins. Cependant, il faut y ajouter une contribution de champ électrique lorsque, parmi les atomes voisins, il en existe qui sont porteurs de paires libres. Certains auteurs ajoutent à ces termes une contribution qui serait due au courant cyclique. Mais il a été démontré par MUSER [32] que ce terme, s'il peut être utile pour expliquer certaines anomalies dans des molécules cycliques, ne peut certainement pas être ajouté aux autres contributions car il est déjà inclus dans le terme diamagnétique. Enfin, on peut aussi calculer un effet de solvant, mais il est négligeable dans le cas où toutes les mesures sont effectuées dans le même solvant non polaire. L'expression de la constante d'écran s'écrit donc :

$$\sigma_H = \sigma_d^{HH} + \sum_{A \neq H} \sigma^{HA} + \sigma_E \quad \underline{1.1}$$

1.1.1 ——— Terme diamagnétique σ_d^{HH}

Le terme diamagnétique était calculé généralement en utilisant l'expression : $\delta_H = a \Delta q_c$, proposée par FRAENKEL et Coll. [33], qui relie le déplacement chimique d'un proton engagé dans une liaison C-H et l'excès de charge π sur le carbone.

Récemment, TONNARD et Coll. [18] ont établi une relation entre le terme diamagnétique et des paramètres électroniques calculables, caractérisant l'environnement du proton étudié. Ils ont montré qu'en développant, dans le cadre d'une méthode LCAO, la fonction d'onde Ψ_0 à l'aide des orbitales moléculaires ϕ_i , elles-mêmes combinaisons linéaires d'orbitales atomiques χ_μ ($\phi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{i\mu} \chi_\mu$) il est possible d'exprimer σ_d en fonction des indices :

$$P_{rs}^{\mu\nu} = \sum_i n_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad 1.2$$

où r et s désignent les différents atomes de la molécule et n_i le nombre d'occupation de la $i^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire.

L'expression obtenue s'écrit pour un fragment C-H, en prenant l'axe Ox suivant cette liaison :

$$\begin{aligned} (\sigma_d^{HH})_{\text{ppm}} = & 21,3P_{1s_H 1s_H} + 1,43P_{2s_C 2s_C} + 0,33P_{2p_{x_C} 2p_{x_C}} \\ & + 1,98(P_{2p_{y_C} 2p_{y_C}} + P_{2p_{z_C} 2p_{z_C}}) + 2,39P_{1s_H 2s_C} + 3,07P_{1s_H 2p_{x_C}} \\ & - 1,03P_{2s_C 2p_{x_C}} \end{aligned} \quad 1.3$$

Le premier terme de cette expression représente l'effet de l'électron de l'atome d'hydrogène sur la constante d'écran de cet atome ; les autres termes représentent l'effet sur cet atome des électrons σ et π du carbone auquel il est lié. La contribution des atomes non chimiquement liés est négligeable.

1.1.2 ——— Anisotropie des atomes voisins

D'après la théorie de POPLE [17] établie dans le cadre d'une méthode LCAO à électrons indépendants, l'effet d'anisotropie d'un atome voisin A s'exprime, dans le cadre de l'approximation dipolaire, en fonction de la susceptibilité paramagnétique χ_p de cet atome :

$$\sigma_{HA} = - \frac{1}{3N} \chi_{\alpha\gamma}^A \frac{R_A^2 \delta_{\gamma\alpha} - 3R_{A\gamma} R_{A\alpha}}{R_A^5} \quad 1.4$$

R_A est la distance entre les atomes H et A ; N le nombre d'Avogadro ; α et γ des indices tensoriels.

Lorsque la susceptibilité admet une symétrie axiale, cette formule devient :

$$\sigma_{HA} = - \frac{1}{3N} (\chi_{p//}^A - \chi_{p\perp}^A) \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{R_A^3} \quad 1.5$$

θ est l'angle formé par l'axe de symétrie et la droite HA.

Nous calculerons la susceptibilité paramagnétique à l'aide de l'expression proposée par POPLÉ ^[17] :

$$\chi_P^A = \frac{N e^2 \hbar^2}{4m^2 C^2} \frac{1}{\Delta E} \sum_B Q_{AB} \quad 1.6$$

avec : $(Q_{AB})_z = P_{x_A x_B} (2\delta_{AB} - P_{y_A y_B}) + P_{y_A y_B} (2\delta_{AB} - P_{x_A x_B})$

$$+ 2P_{x_A y_B} P_{y_A x_B} \quad 1.7$$

$\overline{\Delta E}$ est la valeur moyenne de la différence d'énergie correspondant au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée à une orbitale moléculaire inoccupée. δ_{AB} est le symbole de Kronecker.

1.1.3 ——— Effet de champ électrique

Lorsque, dans le voisinage du proton étudié se trouve un atome X porteur de paires libres, il existe un moment dipolaire $\vec{\mu}_{sp}$ dû à l'interaction entre les électrons s et p de cet atome, ce qui produit, à la distance R, un champ électrique :

$$\vec{E} = - \frac{\vec{\mu}}{R^3} + \frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{R})}{R^5} \vec{R} \quad 1.8$$

De ce fait, le proton étudié subit un écran supplémentaire et BUCKINGHAM ^[34] a établi une expression de la contribution correspondante à la constante d'écran :

$$\sigma_E = - 2.10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2 \quad 1.9$$

si l'axe Oz est dirigé suivant la direction X→H.

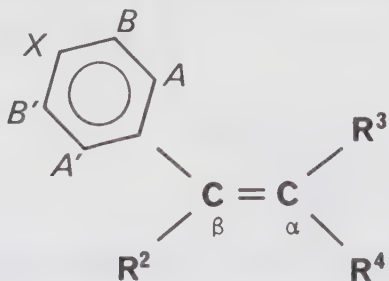
Les trois termes dont nous venons de donner les expressions théoriques ont été calculés en utilisant les indices LCAO $P_{r_s}^{\mu}$ fournis par la méthode INDO ^[35]. Ces calculs ont été effectués grâce à un programme décrit par POPLE et Coll.

Pour ces calculs, il suffit de donner les numéros atomiques de tous les atomes de la molécule et sa géométrie.

1.2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés au Laboratoire, à 100 MHz, sur spectrographe JNM 4H - 100 JEOLCO. Les échantillons sont examinés en solution dans du chloroforme deutérié contenant 20 % de sulfure de carbone, solvant qui permet d'effectuer des spectres à basse température. Les déplacements chimiques ont été mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne. L'ensemble des résultats figure dans les *tableaux 2, 3 et 4*.

Afin de faciliter la présentation de nos résultats, les composés étudiés sont désignés par la formule générale ci-dessous où nous avons représenté en détail le radical R^1 : les protons AA' et BB' y désignent respectivement les protons ortho et méta du carbone β



L'analyse au premier ordre des spectres du type AA'BB' est immédiate, celle des spectres du type AA'BB'C plus délicate. Dans ce cas, lorsque nous n'avons pas pu déterminer avec précision le déplacement chimique des

protons ortho $\delta_{AA'}$ et des protons méta $\delta_{BB'}$, nous avons donné entre parenthèses les deux limites du déplacement chimique de ces protons.

Le spectre de certains de ces composés a déjà été étudié : les travaux de WEINBERGER ^[36] portent sur l'effet de solvant dans le cas de dérivés de l' α -cyanocinnamitrile, ceux de HAYASHI ^[19], de NAGAI ^[37] ^[38] et de PHILLIPS et CURRIE ^[39] concernent l'étude de la configuration et de la conformation d'esters α -cyanocinnamiques. Dans nos tableaux de résultats figurent les valeurs obtenues par ces auteurs.

1.3 ——— INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans les trois séries de molécules étudiées, le groupement R^1 est un phényle, substitué ou non. Il nous est apparu que deux séries de résultats pouvaient apporter des renseignements intéressants concernant la structure de ces composés : le déplacement chimique du proton vinylique et celui des protons aromatiques. Nous allons donc examiner successivement ces deux cas.

1.3.1 ——— Proton vinylique - $R^2=H$

1.3.1.1 ——— Comparaison entre les différentes séries de composés. Conformation de l'ester trans

La différence entre les valeurs du déplacement chimique du proton vinylique des trois séries de composés étudiés, *tableau 5*, s'explique par l'influence des groupements nitrile et ester. Les groupements en cis par rapport au cycle benzénique ont peu d'effet sur le proton vinylique : les déplacements chimiques du proton vinylique de l' α -cyanocinnamitrile (composé 6) et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle Z (composé 45) ont des valeurs voisines : 7,75 et 7,61 ppm. Par contre, l'effet des groupements CN et CO₂Et en trans du cycle explique la différence importante, $\Delta\delta_{exp} = -0,48$ ppm, entre le déplacement chimique du proton vinylique de l' α -cyanocinnamitrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E (composé 28) respectivement 7,75 et 8,23 ppm.

$\begin{array}{c} R^1 \quad CN \\ \diagdown \quad / \\ C = C \\ / \quad \diagdown \\ R^2 \quad CN \end{array}$		DEPLACEMENTS CHIMIQUES							
		des protons aromatiques R^1 et $R^2 = pXC_6H_4$				des protons du groupement R^2 $R^2 = H, CH_3$ ou C_2H_5			
R^1	R^2	N°	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\delta_H(X)$	$J_{AB}+J_{AB'}$	δ_H	$\delta_H(CH_2)$	$\delta_H(CH_3)$
C_6H_5	H	6	7,90	7,58			7,75 7,77a		
C_6H_5	CH_3	7	7,51*						2,62
C_6H_5	C_2H_5	8	7,45*					2,94	1,08
C_6H_5	C_6H_5	10	7,44*						
pFC_6H_4	H	11	7,95 7,97a	7,22 7,23a		8,9	7,72 7,77a		
$pClC_6H_4$	H	12	7,85 7,85a	7,50 7,50a		8,9	7,71 7,72a		
$pBrC_6H_4$	H	13	7,78 7,72a	7,66 7,72a		7,9	7,70 7,72a		
$pCH_3C_6H_4$	H	14	7,80 7,80a	7,31 7,31a	2,44 2,45a	8,4	7,69 7,70a		
$pOCH_3C_6H_4$	H	15	7,89 7,90a	6,99 7,01a	3,89 3,91a	8,9	7,61 7,64a		
$pOHC_6H_4$ ***	H	16	7,81	6,89		8,3	7,56		
$pN(CH_3)_2C_6H_4$	H	17	7,80 7,79a	6,68 6,69a	3,11 3,14a	9,0	7,43 7,42a		
$pNO_2C_6H_4$	H	18	8,06 8,07a	8,39 8,38a		9,2	7,87 7,87a		
$oNO_2C_6H_4$	H	19	(7,78-7,88)** (8,30-8,42)				8,43 8,44a		
$mNO_2C_6H_4$	H	20	(7,76-7,88)** (8,28-8,49)				7,88 7,96a		
$pClC_6H_4$	CH_3	21	7,46*						2,58
$pOCH_3C_6H_4$	CH_3	22	7,58	6,96	3,85	9,2			2,57
$pOCH_3C_6H_4$	C_6H_5	24	R^1 7,41 R^2 7,41*	6,92	3,84	8,9			
$pOCH_3C_6H_4$	$pOCH_3C_6H_4$	25	R^1 7,38 R^2 7,38	6,93	3,86	8,8			

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DES COMPOSES I

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au TMS. Les constantes de couplage J sont exprimées en hertz.

a référence ^[36]

* Tous les protons du cycle sont équivalents,

** Ces spectres ne sont pas AA' BB'. La parenthèse représente un multiplet,

*** $CDCl_3$ vers 50°.

$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \begin{array}{c} CN \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CO_2Et \end{array}$		DEPLACEMENTS CHIMIQUES									
		N°	des protons atomatiques R^1 et $R^2 = pXC_6H_4$				des protons du groupement R^2 $R^2 = H, CH_3$ ou C_2H_5			des protons du groupement ester	
R^1	R^2		$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\delta_H(X)$	$J_{AB} + J_{AB'}$	δ_H	$\delta_H(CH_2)$	$\delta_H(CH_3)$	$\delta_H(CH_2)$	$\delta_H(CH_3)$
C_6H_5	H	28	7,95 7,95b	7,49 7,48b	7,50	9,0	8,23 8,22b			4,39 4,33b	1,40 1,40b
C_6H_5	CH_3	29		7,40* 7,35b					2,67 2,66b	4,32 4,33b	1,37 1,40b
C_6H_5	C_2H_5	30		7,39* (7,10-7,50)b				3,07 3,08b	1,03 1,03b	4,29 4,30b	1,34 1,35b
C_6H_5	C_6H_5	31	R^1 R^2	7,38* (7,06-7,15)(7,32-7,38)						4,05	1,08
pFC_6H_4	H	32	8,02	7,17		8,7	8,18			4,35	1,38
$pClC_6H_4$	H	33	7,92	7,44		9,2	8,16 8,17c			4,36 4,38c	1,38 1,38c
$pBrC_6H_4$	H	34	7,84	7,61		8,5	8,14			4,35	1,38
$pCH_3C_6H_4$	H	35	7,86 7,85b	7,25 7,25b	2,40	8,2	8,14 8,18c 8,16b			4,33 4,36c	1,36 1,37c
$pOCH_3C_6H_4$	H	36	7,96 8,00b	6,95 7,00b	3,86	8,8	8,11 8,13c 8,16b			4,33 4,36c	1,37 1,37c
$pN(CH_3)_2C_6H_4$	H	38	7,85 7,88b	6,63 6,66b	3,08	8,7	7,97 8,02b			4,29	1,34
$pNO_2C_6H_4$	H	39	8,11 8,12b	8,34 8,36b		8,9	8,28 8,24b			4,40	1,41
$oNO_2C_6H_4$	H	40	(7,70-7,90)** (8,19-8,28)				8,68			4,40	1,40
$mNO_2C_6H_4$	H	41	(7,65-7,80)** (8,29-8,43)				8,29 8,33c			4,40 4,44c	1,40 1,41c
$pNH_2C_6H_4$	CH_3	42	7,34	6,59	3,91	8,7			2,63	4,27	1,35
$pNO_2C_6H_4$	CH_3	43	7,58	8,29		8,8			2,69 2,73b	4,34	1,37
$pOCH_3C_6H_4$	C_6H_5	44	R^1 R^2	7,34 (7,06-7,14)(7,30-7,38)	3,81	9,1					3,63

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DES COMPOSES II

b référence [19] ; c référence [39]

* Tous les protons du cycle sont équivalents

** Ces spectres ne sont pas AA'BB'. La parenthèse représente un multiplet.

$\begin{array}{c} R^1 \\ \diagdown \\ C = C \\ \diagup \\ R^2 \end{array} \begin{array}{c} CO_2Et \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ CN \end{array}$		DEPLACEMENTS CHIMIQUES									
		N°	des protons aromatiques R^1 et $R^2 = pXC_6H_4$				des protons du groupement R^2 $R^2 = H, CH_3$ ou C_2H_5			des protons du groupement ester	
R^1	R^2		$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\delta_H(X)$	$J_{AB} + J_{AB'}$	δ_H	$\delta_H(CH_2)$	$\delta_H(CH_3)$	$\delta_H(CH_2)$	$\delta_H(CH_3)$
C_6H_5	H	45	7,61	7,40		10	7,61 7,64d			4,31 4,26b	1,35 1,32b
$pCH_3C_6H_4$	H	46	7,59	7,19	2,37	8,5				4,28	1,34
$pOCH_3C_6H_4$	H	47	7,82	6,89	3,83	8,5	7,49			4,30	1,33
C_6H_5	CH_3	48	(7,08-7,18) (7,32-7,38) 7,35b 7,35b						2,49 2,50b	4,03 4,04b	1,06 1,08b
$pClC_6H_4$	CH_3	49	7,10	7,35		8,2			2,50	4,09	1,15
$pOCH_3C_6H_4$	CH_3	50	7,14	6,85	3,79	9			2,49	4,09	1,15
$pNO_2C_6H_4$	CH_3	51	7,32 7,34b	8,24 8,24b		8,5			2,56 2,57b	4,11	1,18
C_6H_5	C_2H_5	52	(7,05-7,15) (7,32-7,38) (7,10-7,50)b					2,84 2,83b	1,05 1,03b	4,02 4,00b	1,05 1,03b
$pOCH_3C_6H_4$	C_2H_5	53	7,10	6,87	3,80	8,7		2,84	1,10	4,08	1,15
$pOCH_3C_6H_4$	C_6H_5	54	R^1 7,08	6,84	3,81	8,9					3,72
			R^2	7,40*							
$pOCH_3C_6H_4$	$pOCH_3C_6H_4$	55	R^1 7,09	6,86	3,82	8,8					3,70
			R^2 7,36	6,90		8,8					
$pClC_6H_4$	$pClC_6H_4$	56	R^1 7,05	7,35		8,6					3,71
			R^2	7,35*							
$pNO_2C_6H_4$	$pNO_2C_6H_4$	57	R^1 7,36	8,24		8,8				4,19	1,21
			R^2 7,59	8,27		8,8					

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DES COMPOSES III

b référence ¹⁹ ; d référence ⁴⁰

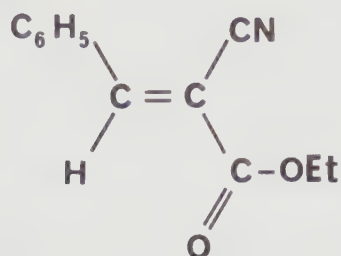
* Tous les protons du cycle sont équivalents.

5

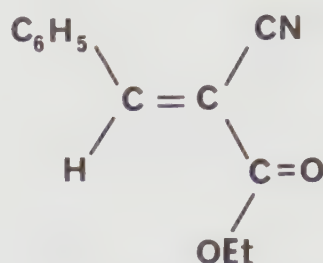
	XΦ C H C=C CN CN I		XΦ C H C=C CN CO₂Et II		XΦ C H C=C CO₂Et CN III	
	N°	δ	N°	δ	N°	δ
X = H	6	7,75	28	8,23	45	7,61
X = pF	11	7,72	32	8,18		
X = pCl	12	7,71	33	8,16		
X = pBr	13	7,70	34	8,14		
X = pCH ₃	14	7,69	35	8,14		
X = pOCH ₃	15	7,61	36	8,11	47	7,49
X = pOH	16	7,56				
X = pN(CH ₃) ₂	17	7,43	38	7,97		
X = pNO ₂	18	7,87	39	8,28		
X = oNO ₂	19	8,43	40	8,68		
X = mNO ₂	20	7,88	41	8,29		

Déplacement chimique δ du proton vinylique, exprimé en ppm

Nous avons calculé les valeurs théoriques correspondantes $\Delta\sigma_H$ pour les deux conformations possibles s-cis et s-trans du groupement ester*, la comparaison de $\Delta\delta_{\text{exp}}$ et $\Delta\sigma_H$ pouvant donner des indications sur cette conformation.



s-cis



s-trans

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau 6*.

6

	σ_d	σ_{Anis}	σ_E	σ_{Total}	$\Delta\sigma$		$\Delta\delta_{\text{exp}}$
<u>6</u> $\delta_{\text{H viny}} = 7,75$	31,08	0,17	-0,14	31,11	0,43		-0,48
s-cis <u>28</u> $\delta_{\text{H viny}} = 8,23$	30,78	-0,01	-0,09	30,68			
s-trans <u>28</u> $\delta_{\text{H viny}} = 8,23$	31,01	-0,24	0,17	30,94	0,17		

* Nous avons admis, comme c'est généralement le cas, que le radical ester possède la conformation s-cis, c'est-à-dire que les deux groupements R et R' dans $\text{RCO}_2\text{R}'$ sont en position anti par rapport à la liaison C-O ^[41].

Nous constatons que la différence de constante d'écran calculée indique un déblindage du proton vinylique de 0,43 ppm en passant du composé 6 au composé 28 pour une conformation s-cis ; cette différence n'est plus que de 0,17 ppm pour une conformation s-trans. La comparaison avec l'effet obtenu expérimentalement, soit 0,48 ppm dans le sens d'un déblindage, est en faveur d'une conformation s-cis.

Ce résultat est en accord avec celui déterminé par PIET ^[42] pour le dérivé para nitré de l' α -nitrocinnamate de méthyle ; pour attribuer une structure aux deux isomères de ce composé, il compare le moment dipolaire expérimental au moment calculé pour chacun de ces isomères et obtient les résultats suivants :

7

μ calculé	s-cis	1,70	5,75
	s-trans	1,20	4,96
μ expérimental		1,64	5,50

En plus de l'attribution cis et trans qui peut être faite sans ambiguïté, ces résultats montrent la concordance des valeurs calculées et des valeurs expérimentales si l'on suppose que les deux isomères ont une conformation s-cis.

Au paragraphe 1.3.2.4. nous étudierons, à partir du déplacement chimique des protons aromatiques, la conformation de l'ester cis. Nous tenterons ensuite de compléter l'ensemble des résultats obtenus pour les conformations de l'ester en étudiant le déplacement chimique des protons de ce groupement.

1.3.1.2 ——— Variation de δ_H avec la substitution sur le phényle

La substitution en méta et en para du phényle dans le groupement R^1 influe peu sur le déplacement chimique du proton vinylique, en accord avec les résultats obtenus par divers auteurs $|^{40}|^{43}|^{44}|$ pour des dérivés du styrolène.

Cependant, malgré la faible variation de δ_H dans chaque série, les résultats indiquent nettement que la présence d'un groupement attracteur (NO_2) entraîne un glissement des raies vers les champs faibles et un groupement donneur (OCH_3 , $N(CH_3)_2$) entraîne un glissement des raies vers les champs forts.

Cependant, la corrélation entre les déplacements chimiques et les constantes σ de HAMMETT n'est pas satisfaisante $|^{36}|$

La diminution de la conjugaison due à la rotation du cycle substitué en ortho explique les valeurs élevées de δ_H des composés 19 et 40.

1.3.2 ——— Les protons aromatiques

1.3.2.1 ——— Résultats expérimentaux

— a) $R^2=H$ - Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X

Tous ces spectres sont du type $AA'BB'$, $AA'BB'C$ pour $X=H$. Les variations de $\delta_{BB'}$ avec X sont importantes et celles de $\delta_{AA'}$ faibles (Tableau 8).

— b) $X=H$ - Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec R^2

D'après le tableau 9 on remarque :

- Que dans les dinitriles et esters nitriles trans, tous les protons du cycle sont équivalents, pour R^2 différent de H, et ceci quel que soit le solvant, alors que le spectre est du type $AA'BB'C$ pour $R^2=H$, et que le spectre de tous les esters nitriles cis est du type $AA'BB'C$.

- Que les variations $\Delta\delta_{AA'}$ et $\Delta\delta_{BB'}$ avec R^2 sont semblables pour les trois séries de composés : la diminution de $\delta_{AA'}$ est importante lorsque $R^2=H$ est substitué par $R^2=CH_3$, négligeable pour des substitutions par un groupement R^2 plus volumineux tel que C_6H_5 ; $\delta_{BB'}$ diminue légèrement avec R^2 .

8

8

I

II

III

X	N°	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	N°	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	N°	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$
H	6	7,90	7,58	28	7,95	7,49	45	7,61	7,40
F	11	7,95	7,22	32	8,02	7,17			
Cl	12	7,85	7,50	33	7,92	7,44			
Br	13	7,78	7,66	34	7,84	7,61			
CH ₃	14	7,80	7,31	35	7,86	7,25	46	7,59	7,19
OCH ₃	15	7,89	6,99	36	7,96	6,95	47	7,82	6,89
OH	16	7,81	6,89						
N(CH ₃) ₂	17	7,80	6,68	38	7,85	6,63			
NO ₂	18	8,06	8,39	39	8,11	8,34			

Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X ($R^2=H$)

9

I					II					III				
N°	$\Delta\delta_{AA'}$	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\Delta\delta_{BB'}$	N°	$\Delta\delta_{AA'}$	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\Delta\delta_{BB'}$	N°	$\Delta\delta_{AA'}$	$\delta_{AA'}$	$\delta_{BB'}$	$\Delta\delta_{BB'}$
R ² =H	6		7,90	7,58	28		7,95	7,49		45		7,61	7,40	
		0,39		0,07					0,09					0,05
R ² =CH ₃	7		7,51*		29		7,40*			48		7,13	7,35	
		0,06		0,06					0,01					0,00
R ² =C ₂ H ₅	8		7,45*		30		7,39*			52		7,10	7,35	
		0,01	7,54**	0,01					0,01					0,00
R ² =C ₆ H ₅	10		7,44*		31		7,38*			31		7,10	7,35	

Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec R² (X=H)

* Tous les protons du cycle sont équivalents
 ** Résultats obtenus dans l'acétone

- c) Variation de $\delta AA'$ et $\delta BB'$ avec X et R^2

En résumé :

Pour les dinitriles, tous les protons du cycle (ou des cycles dans le cas où $R^2 = pX\phi$) sont équivalents si R^2 est différent de H et si $X=H$ ou Cl.

Pour les esters nitriles, cis et trans, les protons du cycle en trans par rapport à l'ester sont équivalents si le substituant en cis de l'ester est différent de H et si sur ce cycle $X=H$ ou Cl.

Dans tous les autres cas, excepté pour les composés substitués en ortho ou méta, et pour les trois séries de composés, le spectre du cycle est du type $AA'BB'$ si X est différent de H et $AA'BB'C$ si $X=H$.

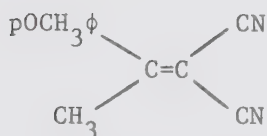
Les tableaux 10 et 11 généralisent les résultats exposés précédemment : $\delta AA'$ varie principalement avec R^2 et $\delta BB'$ principalement avec X.

Ainsi la substitution de $R^2=H$ par $R^2=CH_3$ conduit pour chaque série à des valeurs de $\Delta\delta AA'$ indépendantes de X (tableau 10), de l'ordre de 0,39 ppm pour les dinitriles, 0,53 ppm pour les esters nitriles trans et 0,48 ppm pour les esters nitriles cis* ; les valeurs de $\Delta\delta AA'$ correspondant à la substitution de $R^2=CH_3$ par C_2H_5 ou C_6H_5 sont négligeables.

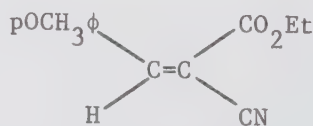
De même, par exemple, la substitution de $X=H$ par $X=OCH_3$ ou par $X=NO_2$ (tableau 11) conduit à des valeurs de $\Delta\delta BB'$ respectivement de l'ordre de 0,52 et 0,86 ppm pour les trois séries de composés et quel que soit R^2 .

* Notons que la valeur de $\Delta\delta AA'$ (0,68 ppm) obtenue pour les esters cis pour $X=OCH_3$ est plus élevée que la valeur indiquée pour ces esters (0,48 ppm).

Pour le composé 47, $\delta AA'$ est en effet plus élevé que ne prévoit la règle d'additivité suivie par l'ensemble des composés étudiés. Il en est de même pour le composé 22, mais l'écart avec l'additivité est ici plus faible, ce qui conduit à la valeur $\Delta\delta AA' = 0,31$ ppm au lieu de 0,39 ppm observée pour les dinitriles.



Composé 22



Composé 47

Substitu- tion de	$\begin{array}{c} \text{pXC}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{CN} \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{pXC}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$				$\begin{array}{c} \text{pXC}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^2 \quad \text{CN} \end{array}$			
	$\Delta\delta\text{AA}'$	$\delta\text{AA}'$	$\delta\text{BB}'$	$\Delta\delta\text{BB}'$	$\Delta\delta\text{AA}'$	$\delta\text{AA}'$	$\delta\text{BB}'$	$\Delta\delta\text{BB}'$	$\Delta\delta\text{AA}'$	$\delta\text{AA}'$	$\delta\text{BB}'$	$\Delta\delta\text{BB}'$
$\text{R}^2=\text{H}$ par $\text{R}^2=\text{CH}_3$	X=H $\text{R}^2=\text{H}$	0,39	7,90	7,58	0,07	X=H $\text{R}^2=\text{H}$	7,95	7,49	0,09	X=H $\text{R}^2=\text{H}$	7,61	7,40
	X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$		7,51*			X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$	0,55	7,40*	0,09	X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$	7,13	7,35
	X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{H}$	0,31	7,89	6,99	0,03	X=NO ₂ $\text{R}^2=\text{H}$	0,53	8,11	8,34	X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{H}$	7,82	6,89
	X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{CH}_3$		7,58	6,96		X=NO ₂ $\text{R}^2=\text{CH}_3$		7,58	8,29	X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{CH}_3$	7,14	6,85
$\text{R}^2=\text{CH}_3$ par $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	X=Cl $\text{R}^2=\text{H}$	0,39	7,85	7,50	0,04	X=N(CH ₃) ₂ $\text{R}^2=\text{H}$	0,51	7,85	6,63			
	X=Cl $\text{R}^2=\text{CH}_3$		7,46*			X=NH ₂ $\text{R}^2=\text{CH}_3$		7,34	6,59			
	X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$	0,06	7,51*		0,06	X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$	0,01	7,40*	0,01	X=H $\text{R}^2=\text{CH}_3$	7,13	7,35
	X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$		7,45*			X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$		7,39*		X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	7,10	7,35
$\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$ par $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$	X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	0,01	7,45*		0,01	X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	0,01	7,39*	0,01	X=H $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	7,10	7,35
	X=H $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$		7,44*			X=H $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$		7,38*		X=H $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$	7,10	7,35
										X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$	7,10	6,87
										X=OCH ₃ $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$	7,08	6,84

Variation de $\delta\text{AA}'$ et $\delta\text{BB}'$ avec R^2 pour différents substituants X

* Tous les protons du cycle sont équivalents

11

 $X = OCH_3$

		$\begin{array}{c} \Phi \\ \diagup \quad \diagdown \\ C = C \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^2 \quad R^4 \end{array}$		$\begin{array}{c} pOCH_3\Phi \\ \diagup \quad \diagdown \\ C = C \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^2 \quad R^4 \end{array}$			
		$\delta AA'$	$\delta BB'$	$\delta AA'$	$\delta BB'$	$\Delta \delta AA'$	$\Delta \delta BB'$
Dinitriles	$R^2 = H$	7,90	7,58	7,89	6,99	0,01	0,59
	$R^2 = CH_3$		7,51*	7,58	6,96	-0,07	0,55
	$R^2 = C_6H_5$		7,44*	7,41	6,92	-0,03	0,52
Ester nitrile trans	$R^2 = H$	7,95	7,49	7,96	6,95	-0,01	0,54
	$R^2 = C_6H_5$		7,38*	7,34	6,86	0,04	0,52
Ester nitrile cis	$R^2 = H$	7,61	7,40	7,82	6,89	-0,21	0,49
	$R^2 = CH_3$	7,13	7,35	7,14	6,85	-0,01	0,50
	$R^2 = C_2H_5$	7,10	7,35	7,10	6,87	0,00	0,48
	$R^2 = C_6H_5$	7,10	7,35	7,08	6,84	0,02	0,51

 $X = NO_2$

		$\begin{array}{c} \Phi \\ \diagup \quad \diagdown \\ C = C \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^2 \quad R^4 \end{array}$		$\begin{array}{c} pNO_2\Phi \\ \diagup \quad \diagdown \\ C = C \\ \diagdown \quad \diagup \\ R^2 \quad R^4 \end{array}$			
		$\delta AA'$	$\delta BB'$	$\delta AA'$	$\delta BB'$	$-\Delta \delta AA'$	$-\Delta \delta BB'$
Dinitrile	$R^2 = H$	7,90	7,58	8,06	8,39	0,16	0,81
Ester nitrile trans	$R^2 = H$	7,95	7,49	8,11	8,34	0,16	0,85
	$R^2 = CH_3$		7,40*	7,58	8,29	0,18	0,89
	$R^2 = C_6H_5$		7,38*	7,59	8,57	0,21	0,89
				Composé n°57			
Ester nitrile cis	$R^2 = CH_3$	7,13	7,35	7,32	8,24	0,19	0,89
	$R^2 = C_6H_5$	7,11	7,35	7,36	8,24	0,25	0,89
				Composé n°57			

Variation de $\delta AA'$ et $\delta BB'$ avec X pour différents groupements R^2

* Tous les protons du cycle sont équivalents.

REMARQUE — Si $X=Cl$, les valeurs de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ sont voisines de celles obtenues pour $X=H$. Ainsi pour le dinitrile où $X=Cl$ et $R^2=CH_3$, les protons du cycle sont équivalents comme dans le cas où $X=H$ et $R^2=CH_3$. Ce résultat peut être attribué au fait que dans le chlore les effets mésomère et inductif sont opposés.

En conclusion, l'ensemble des résultats exposés permet de dire que dans ces composés, la règle d'additivité du déplacement chimique est respectée (excepté pour les $\delta_{AA'}$ des composés 22 et 47), ce qui a facilité l'analyse de certains spectres.

Afin d'interpréter le type de spectre obtenu dans les différents cas et d'expliquer l'équivalence dans toutes les molécules étudiées des protons ortho d'une part et des protons méta d'autre part, nous avons entrepris le calcul de la constante d'écran des protons aromatiques. Ne connaissant pas la conformation de l'ester en cis du cycle, ce calcul devait être conduit pour plusieurs conformations possibles, la comparaison dans les différents cas, des valeurs théoriques et expérimentales pouvant permettre alors de formuler une hypothèse sur cette conformation.

1.3.2.2 ——— Résultats théoriques

— a) Calcul des constantes d'écran

Dans la méthode INDO, il suffit de donner les numéros atomiques de tous les atomes de la molécule et sa géométrie. Les coordonnées des molécules ont été déterminées par le programme PROXYZ.

Pour le groupement ester $R-CO_2R'$, nous avons admis que les deux groupements R et R' sont en position anti par rapport à la liaison $C-O$ et que le plan $C-OR'$ fait un angle de 30° avec le plan de $R-CO_2$.

Nous avons étendu la géométrie déterminée par AUVRAY ^[16] dans la structure cristalline de l' α -cyanocinnamitrile à tous les composés étudiés, excepté pour la valeur de l'angle θ formé par le plan du cycle et le plan vinylique. Lorsque $R^2=H$, nous avons pris la valeur de l'angle θ déterminé par AUVRAY ($12^\circ 5'$) ; lorsque R^2 est différent de H , nous avons déterminé la valeur à prendre à partir de résultats obtenus par d'autres auteurs.

Dans un système conjugué X-Y, des changements de nature stérique autour de la liaison simple X-Y liant les deux systèmes non saturés X et Y donnent lieu en ultraviolet, en plus de la variation de la longueur d'onde d'absorption, à une variation de l'intensité d'absorption. D'après BRAUDE [45] l'angle θ formé par les plans des systèmes X et Y est donné approximativement par :

$$\cos^2 \theta = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

ϵ_0 est la valeur du coefficient d'absorption attendue si le système était plan, ϵ est la valeur du coefficient d'absorption observée pour la molécule.

Nous avons appliqué cette formule aux composés 7, 29 et 48 en prenant pour ϵ_0 la valeur du coefficient ϵ observée pour le composé correspondant $(\phi)(H)C=C(R_3)(R_4)$.

SUZUKI [46] calcule également l'angle θ à partir des résultats obtenus en ultraviolet mais par une formule plus élaborée. C'est ainsi qu'il propose un angle de 33° pour l' α -méthylstyrène.

Enfin HAYASHI [19], à partir de résultats de RMN (cf § 1.3.2.4) obtient pour des esters nitriles cis une valeur de l'angle θ pour différentes conformations de l'ester.

L'ensemble des valeurs proposées figure dans le tableau 12.

Mise à part la détermination de la structure cristalline, ces différentes méthodes sont peu rigoureuses mais donnent cependant une indication sur l'ordre de grandeur de θ . L'examen de ces résultats nous a conduit à choisir les valeurs de θ notées dans le tableau suivant :

	$R^2=H$	$R^2=CH_3$
Dinitriles et Esters nitriles trans	$12^\circ 5' [16]$	45°
Esters nitriles cis	30°	$60^\circ **$

** Nos calculs étaient terminés lorsque nous avons eu connaissance de la publication de HIGUCHI et Coll [47]. Ces auteurs obtiennent par rayons X pour le β méthyl α -cyanoparachlorocinnamate d'éthyle Z, une valeur de 60° en accord avec celle que nous avons choisie.

12

Composés	N°	Méthode	θ
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CN} \end{array}$	6	AUVRAY ¹⁶	12,5°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \end{array}$		SUZUKI ⁴⁶	33°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CN} \end{array}$	7	BRAUDE ⁴⁵	40°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	29	BRAUDE ⁴⁵	45°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CN} \end{array}$	45	HAYASHI ¹⁹	36-40-41°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CN} \end{array}$	48	HAYASHI ¹⁹ BRAUDE ⁴⁵	44-54-64° 50°
$\begin{array}{c} \phi \quad \quad \text{CO}_2\text{Me} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{CN} \end{array}$	52	HAYASHI ¹⁹	45-55-65°

Angle θ formé par le plan du cycle et le plan vinylique

Nous avons seulement tenu compte pour le calcul, des effets d'anisotropie et de champ électrique du groupement CN (ou CO₂Et) en cis du phényle. Ces effets sur les protons aromatiques sont négligeables pour les autres groupements de la molécule.

13

R^3	R^4	R^2		σ_d^H	$\sigma^{HA} + \sigma_E$	σ_T	$\bar{\sigma}_T$
CN	CN ou CO₂Et s-cis	H	A	30,93	-0,21	30,72	30,85
			A'	30,98	0	30,98	
			B	31,04	0	31,04	31,08
			B'	31,13	0	31,13	
			C	31,14	0	31,14	
		CH ₃	A	31,00	-0,08	30,92	30,97
			A'	31,02	0	31,02	
			B	31,03	0	31,03	31,07
			B'	31,11	0	31,11	
			C	31,15	0	31,15	
CO₂Et s-cis	CN	H	A	30,46	0,31	30,77	30,91
			A'	31,04	0	31,04	
			B	31,05	0	31,05	31,11
			B'	31,16	0	31,16	
			C	31,18	0	31,18	
		CH ₃	A	30,96	0	30,96	31,02
			A'	31,07	0	31,07	
			B	31,03	0	31,03	31,08
			B'	31,13	0	31,13	
			C	31,18	0	31,18	
CO₂Et s-trans	CN	H	A	30,69	0,50	31,19	31,10
			A'	31,00	0	31,00	
			B	31,09	0	31,09	31,11
			B'	31,12	0	31,12	
			C	31,16	0	31,16	
		CH ₃	A	31,02	0,14	31,16	31,10
			A'	31,03	0	31,03	
			B	31,05	0	31,05	31,08
			B'	31,11	0	31,11	
			C	31,17	0	31,17	

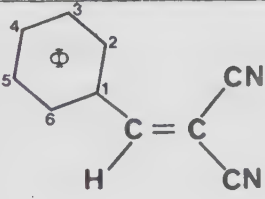
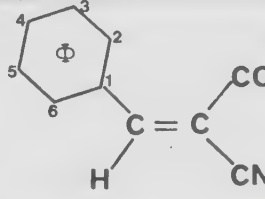
Constantes d'écran des protons aromatiques
(Les effets inférieurs à 0,05 ppm sont négligés)

— b) Résultats

Les différents termes de l'expression 11 sont donnés dans le *tableau 13*. Les résultats relatifs aux esters nitriles trans n'y figurent pas : ils sont très voisins de ceux des dinitriles.

1.3.2.3 ——— Equivalence des protons ortho d'une part et des protons méta d'autre part

Considérons des molécules comme l' α -cyanocinnamonitrile 6 et l' α -cyanocinnamate d'éthyle Z 45. En supposant une structure figée pour le cycle, les déplacements chimiques des deux protons méta et surtout ceux des deux protons ortho devraient être différents, étant donnée, en particulier, la présence des groupements CN et CO₂Et en cis du cycle ; c'est bien ce que montre le calcul des constantes d'écran de ces protons (*Tableau 14*).

14		 <u>6</u>	 <u>45</u>
σ_{Total}	H ₂	30,72	30,77
	H ₆	30,98	31,04
	H ₃	31,04	31,05
	H ₅	31,13	31,16

Constantes d'écran des protons ortho et méta

Les résultats expérimentaux montrent pourtant que, dans tous les cas, les deux protons ortho d'une part et les deux protons méta d'autre part, sont équivalents.

Cette équivalence ne peut s'expliquer que par la rotation du cycle ou par l'existence de deux conformations a et b symétriques par rapport au plan de la double liaison éthylénique et en équilibre dynamique en solution ; le cycle aromatique faisant un angle θ avec ce plan (*Figure 1*).

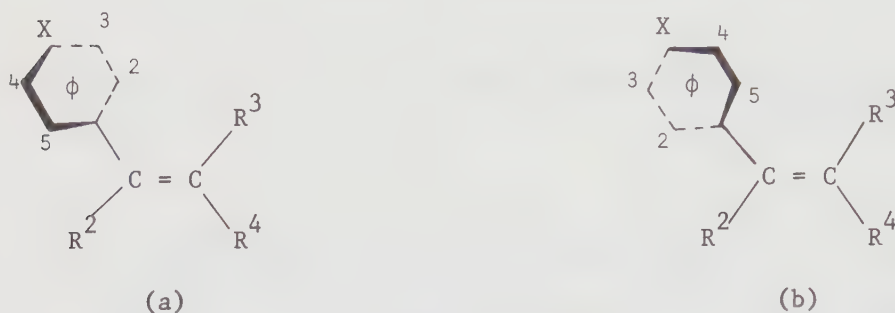


Figure 1

Mais la rotation n'est pas compatible d'une part avec la conjugaison qui doit être importante dans ces composés (elle devrait être mise en évidence par l'étude des moments dipolaires), d'autre part avec le changement observé lorsque l'encombrement stérique dû à R^2 augmente par exemple en RMN (nette diminution de $\delta AA'$) et en ultraviolet (diminution du coefficient d'extinction moléculaire ϵ de la bande de conjugaison).

Par contre, dans la deuxième hypothèse, par suite du passage d'une conformation à l'autre, les deux protons ortho d'une part et les deux protons méta d'autre part deviennent équivalents et la conjugaison reste possible pour ces deux conformations.

Si l'encombrement stérique augmente, l'angle θ devient plus grand, d'où une diminution de la conjugaison.

A basse température, on ne devrait plus observer le passage d'un conformère à l'autre. SANDSTROM ^[37] a obtenu, à -80°C , un spectre ABCD pour les protons aromatiques de l' α -paranitrophényl β,β -bisdiméthyl amino acrylonitrile. Dans notre cas une diminution de la température ne modifie pas l'aspect du spectre même à -100°C . La barrière à franchir pour passer d'un conformère à l'autre est donc faible. (Les essais ont été faits sur les composés 31, 54 et 57).

L'équivalence des protons ortho d'une part et méta d'autre part nous a amené, pour la suite de la discussion, à utiliser les constantes d'écran

obtenues en effectuant la moyenne arithmétique σ des valeurs correspondantes pour les protons A, A' et B, B' respectivement.

1.3.2.4 — Conformation du groupement ester

- a) *Conformation du groupement ester dans les esters cis*
Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux
obtenus pour les protons aromatiques

L'étude expérimentale et théorique du déplacement chimique du proton vinylique (§ 1.3.1) permet de dire que dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E la conformation la plus probable du groupement ester est la conformation s-cis. L'étude des protons aromatiques devrait nous permettre de préciser la conformation des esters cis.

== α -cyanocinnamate d'éthyle Z 45 :

Reprenons les valeurs théoriques de la constante d'écran des protons ortho et méta obtenues pour cet ester et comparons-les aux résultats expérimentaux.

	δ_{exp}	σ_{T} s-trans	σ_{T} s-cis
AA'	7,61	31,10	30,91
BB'	7,40	31,11	31,11

Rappelons que $\Delta\delta = -\Delta\sigma$

L'examen de ces valeurs montre nettement que la conformation s-trans du groupement ester est incompatible avec les résultats expérimentaux. Par contre, pour la conformation s-cis, $\Delta\delta$ et $-\Delta\sigma'$ sont très voisins ; résultats en accord avec celui obtenu par PIET ^[42] : il étudie, à partir des moments dipolaires, la conformation des deux isomères du dérivé paranitré de l' α -nitrocinnamate de méthyle, molécule comparable à l' α -cyanocinnamate d'éthyle. Pour l'isomère cis, il obtient également une conformation s-cis.

== β méthyl et β éthyl α -cyanocinnamate d'éthyle Z 48 et 52 :

	δ_{exp}	σ_{T} s-trans	σ_{T} s-cis
AA'	7,13	31,10	31,02
BB'	7,35	31,08	31,08

Les valeurs théoriques de la constante d'écran étant ici voisines pour les conformations s-cis et s-trans, leur comparaison avec les résultats expérimentaux ne permet pas de choisir entre ces deux conformations.

Notons qu'il ne nous a pas été possible de traiter théoriquement par la méthode INDO le cas où $R^2 = C_6H_5$ (31) ; le programme dont nous disposions prévoit un maximum de 80 orbitales alors que cette molécule en possède 99. Nous aurions pu effectuer un calcul par une méthode de Hückel étendue, mais les résultats des deux méthodes auraient été difficilement comparables.

— b) Conformation du groupement ester pour l'ensemble des esters cis et trans. Déplacements chimiques expérimentaux des protons de ce groupement

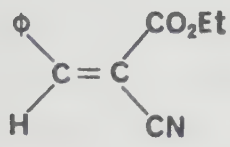
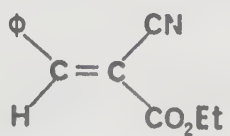
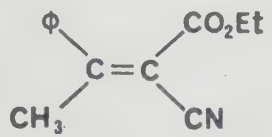
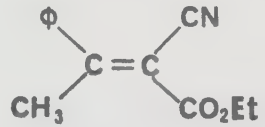
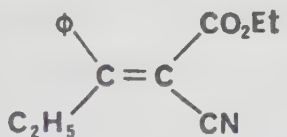
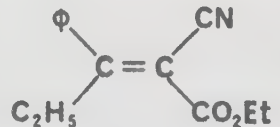
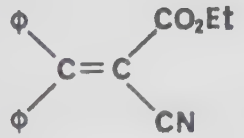
Les résultats obtenus en comparant les constantes d'écran calculées et les déplacements chimiques expérimentaux des protons vinyliques d'une part, des protons aromatiques d'autre part, nous ont permis de formuler des hypothèses sur la conformation de l'ester en cis et en trans du cycle seulement dans le cas où $R^2 = H$. Afin de compléter cette étude nous allons examiner maintenant les déplacements chimiques observés pour des protons de ce groupement (Tableau 15) et tenter d'interpréter la variation de conformation avec R^2 .

==== Ester trans $R^2 = H, CH_3, C_2H_5$ (28, 29 et 30).

La conformation s-cis obtenue pour $R^2 = H$ peut être étendue aux cas où $R^2 = CH_3$ et C_2H_5 , les déplacements chimiques des protons du groupement ester étant voisins dans ces trois composés (Tableau 15).

Ce résultat est en accord avec celui indiqué, d'une part par PHILLIPS [39] pour l'ester en trans du cycle, dans une étude par RMN de dérivés substitués en α et en ortho du cinnamate d'éthyle ; d'autre part HAYASHI [19], appliquant une idée de JACKMAN [49] calcule pour les composés du tableau 16 la différence $\Delta\delta$, entre les dérivés cis et trans, du déplacement chimique des protons CH_3, CH_2 et CH du groupement R^2 . L'effet stérique a pour conséquence de maintenir les hydrogènes des radicaux CH_3, CH_2 et CH de R^2 de plus en plus près de l'ester : l'augmentation observée de $\Delta\delta$ ne s'explique pour HAYASHI que si la conformation de l'ester trans est s-cis dans tous les cas.

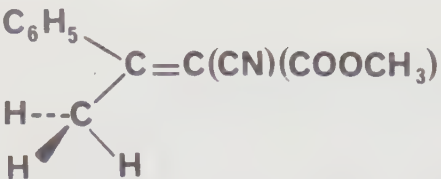
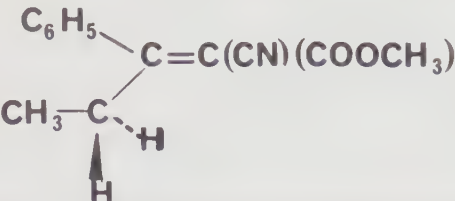
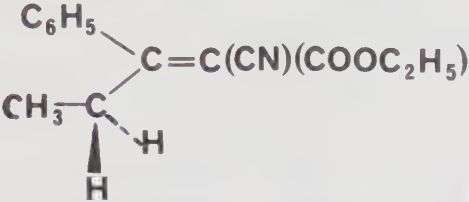
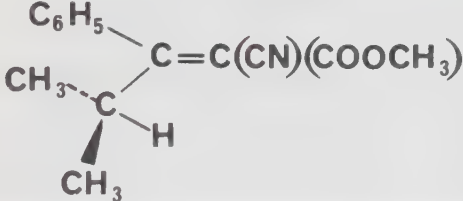
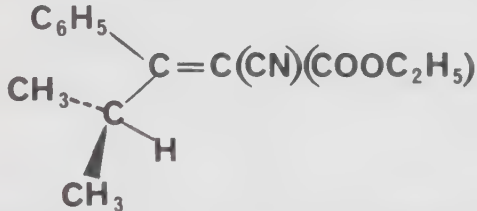
15

	N°	δCH_2	δCH_3		N°	δCH_2	δCH_3
	45	4,31	1,35		28	4,39	1,40
	48	4,03	1,06		29	4,32	1,37
	52	4,02	1,05		30	4,29	1,34
	31	4,05	1,08				

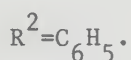
Déplacement chimique des protons du groupement ester

Pour expliquer la conformation obtenue, on peut dire que dans le cas où $\text{R}^2=\text{H}$, la conformation s-cis favorise la stabilisation de la molécule : l'ensemble du groupement ester, excepté la liaison $\text{C}=\text{O}$ est alors compris dans le système conjugué cycle double liaison éthylénique. Par contre, dans la conformation s-trans, seule la liaison $\text{C}=\text{O}$ serait comprise dans le système conjugué, le reste du groupement ester serait angulaire d'où une énergie de résonance plus faible pour la molécule.

16

	δ_{CH_3} ester trans 2,65 ester cis 2,50 $\Delta\delta = 0,15$
	δ_{CH_2} ester trans 3,08 ester cis 2,83 $\Delta\delta = 0,25$
	δ_{CH_2} ester trans 3,08 ester cis 2,83 $\Delta\delta = 0,25$
	δ_{CH} ester trans 4,02 ester cis 3,48 $\Delta\delta = 0,54$
	δ_{CH} ester trans 4,01 ester cis 3,46 $\Delta\delta = 0,55$

Lorsque $R^2=H$ est substitué par $R^2=CH_3$ ou C_2H_5 nous savons que l'angle θ que fait le cycle avec le plan vinylique passe environ de 10 à 40°. Bien qu'il en résulte une diminution de la conjugaison, il est admis généralement que, dans des molécules de ce type, elle est encore importante après rotation du cycle : ainsi, DEWAR ^[50] montre que dans le styrène une variation de l'angle θ de 30° ne diminue la conjugaison que de 15 %. On peut donc encore dire, comme pour l' α -cyanocinnamate, que la conformation s-cis favorise la stabilisation de la molécule.



Un noyau aromatique en R^2 conduit à un nouvel effet : la répulsion du groupement carbonyle $C=O$ par le cycle riche en électrons. Les deux tendances opposées, que sont la stabilisation de la molécule par une conformation s-cis et la répulsion du carbonyle par le cycle, devraient conduire à une conformation intermédiaire entre s-cis et s-trans, ce qui expliquerait la différence observée entre le déplacement chimique des protons de l'ester pour les composés 29, 30 et 31 : δCH_2 et δCH_3 passent de 4,32, 1,37 et 4,29, 1,34 à 4,05 et 1,08 ppm.

== Ester cis $R^2=CH_3$ ou C_2H_5 (48 et 52).

Les protons du groupement ester des composés 31, 48 et 52 ayant des caractéristiques voisines laissent supposer que la conformation est la même dans ces trois composés : intermédiaire entre s-cis et s-trans.

Ce résultat est en accord avec celui obtenu par HAYASHI ^[19]. Pour déterminer la conformation des esters cis, il étudie les esters méthyliques avec $R^2=CH_3$ et C_2H_5 . Cet auteur calcule pour l'ester cis et l'ester trans, la constante d'écran σ des protons du groupement ester en fonction de l'angle θ que fait le plan du cycle avec le plan vinylique et ceci pour les conformations s-trans, s-cis et intermédiaire entre s-cis et s-trans. HAYASHI représente ensuite les courbes $\sigma_{calculée} = f(\theta)$. Notons que ces calculs donnent le même résultat pour les différentes conformations de l'ester trans.

En reportant sur ces courbes la différence $\Delta\delta_{exp}$ entre les déplacements chimiques des protons du groupement ester observés d'une part pour l'isomère cis et d'autre part pour l'isomère trans il détermine un angle θ pour chaque conformation de l'ester cis.

R^2	θ (s-trans)	θ (entre s-cis et s-trans)	θ (s-cis)	θ (U.V.)
CH_3	44°	54°	64°	48°
C_2H_5	45°	55°	65°	52°

Par comparaison avec l'angle θ obtenu par U.V., § 1.3.2.2. il déduit que la conformation la plus probable est la conformation intermédiaire entre s-cis et s-trans.

Notons d'autre part que les composés 31, 48 et 52 présentent en infrarouge deux bandes de vibration C=O (alors que les dérivés trans 28, 29 et 30 ne présentent qu'une seule bande C=O). Ces deux bandes de vibration pourraient correspondre à deux conformations du groupement ester intermédiaires entre s-cis et s-trans, conformations dont l'existence résulte de l'interaction cycle liaison carbonyle, de l'effet stérique du groupement éthoxy et de la tendance que présente la molécule à être aussi plane que possible.

Ce résultat correspond à celui obtenu récemment par HIGUCHI et Coll. ^[51] : à l'état solide la liaison C=O fait un angle de 16°5 avec le plan vinylique.



Nous avons vu que dans ce cas la conformation était s-cis. Le changement de conformation observé en passant des composés 31, 48 et 52, au composé 45 est mis en évidence par les déplacements chimiques des protons du groupement ester.

Lorsque $R^2=H$, l'angle θ n'est plus que de l'ordre de 25 à 30°. La conjugaison, donc l'énergie de résonance, augmente entre le cycle, la double liaison et le groupement nitrile. Etant donné la répulsion cycle C=O, la conformation s-cis obtenue précédemment pour ce composé ne peut se justifier que par l'encombrement stérique.

Conclusion

La comparaison des déplacements chimiques observés et des constantes d'écran calculées du proton vinylique et des protons aromatiques d'une part, les valeurs observées pour le déplacement chimique des protons du groupement ester d'autre part, nous ont permis de préciser la conformation

de ce groupement dans les esters cis et dans les esters trans et d'étudier la variation de cette conformation avec R^2 . Rappelons que nos conclusions, que nous essaierons de vérifier par l'étude des moments dipolaires, sont en accord avec les résultats partiels obtenus par divers auteurs.

1.3.2.5. — Interprétation du type des spectres obtenus dans chaque cas pour les protons aromatiques (Tableau 9)

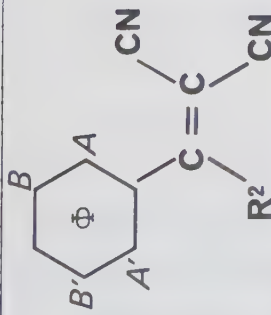
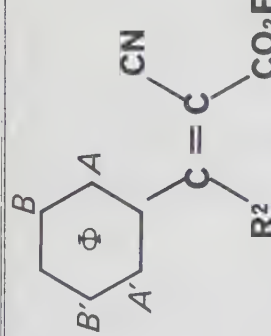
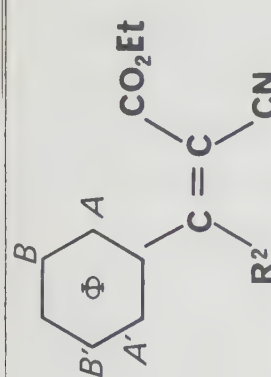
Etant donnée la structure de ces composés, les éléments qui devraient influencer sur la nature du spectre sont, d'une part la conjugaison dont la variation est liée à celle du terme diamagnétique σ_d^H , d'autre part les effets d'anisotropie et de champ électrique dû au groupement en cis du phényle (CN ou CO_2Et) et au substituant X en para du phényle. En examinant pour les protons aromatiques, les valeurs des déplacements chimiques obtenues expérimentalement et celles calculées, nous allons tenter d'élucider dans chaque cas la part prise par chacun de ces éléments dans le type de spectre obtenu.

— Composés pour lesquels $X=H$

— $R^2=H$.

Pour ces trois composés 6, 28 et 45, le spectre est du type AA'BB'C. Nous donnons ci-après les valeurs moyennes des constantes d'écran (Tableau 17).

17		σ_d	$\sigma^{HA} + \sigma_E$	σ_T	δ_{exp}	
					<u>6</u>	<u>28</u>
Dinitrile et ester trans <u>6</u> et <u>28</u>	AA'	30,96	-0,11	30,85	7,90	7,95
	BB'	31,08	0	31,08	7,58	7,49
Ester cis <u>45</u>	AA'	30,75	0,16	30,91	7,61	
	BB'	31,11	0	31,11	7,40	

															
N°	ΔδAA'	δAA'	δBB'	ΔδBB'	N°	ΔδAA'	δAA'	δBB'	ΔδBB'	N°	ΔδAA'	δAA'	δBB'	ΔδBB'	
R ² =H	6	0,39	7,90	7,58	0,07	28	0,55	7,95	7,49	0,09	45	0,48	7,61	7,40	0,05
R ² =CH ₃	7	0,06	7,51*		0,06	29	0,01	7,40*		0,01	48	0,03	7,13	7,35	0,00
R ² =C ₂ H ₅	8		7,45* 7,54**			30		7,39*			52		7,10	7,35	
R ² =C ₆ H ₅	10	0,01	7,44*		0,01	31	0,01	7,38*		0,01	31	0,00	7,10	7,35	0,00

Variation de δAA' et δBB' avec R² (X=H)

* Tous les protons du cycle sont équivalents
** Résultats obtenus dans l'acétone

Les valeurs des constantes d'écran (*Tableau 18*) montrent que la substitution de $R^2=H$ par $R^2=CH_3$ entraîne une augmentation de $\sigma_d^{AA'}$ qui devient voisin de $\sigma_d^{BB'}$. On peut dire que la conjugaison, liée au terme diamagnétique, bien qu'elle reste encore importante dans ces composés, n'est plus suffisante pour différencier $\delta AA'$ de $\delta BB'$.

Pour les dinitriles et esters trans l'effet du groupement nitrile sur la constante d'écran des protons aromatiques devient négligeable lorsque l'angle θ augmente par effet stérique.

Il faut admettre de plus, bien que cette hypothèse ne soit pas vérifiée par le calcul théorique, que l'effet du groupement ester reste suffisant dans les esters cis pour maintenir une nette différence 0,22 ppm entre $\delta AA'$ et $\delta BB'$. $\delta AA'$ est inférieur à $\delta BB'$ puisque ce groupement a pour effet de blinder les protons AA' .

Si pour les trois séries de composés I, II et III, les variations de $\Delta\delta AA'$ sont importantes, de $R^2=H$ à $R^2=CH_3$, il n'en est plus de même lorsque l'on passe de $R^2=CH_3$ ou C_2H_5 à C_6H_5 : pour les dinitriles et esters trans le déplacement chimique des protons du cycle diminue très faiblement, pour les esters cis l'effet du groupement ester sur ces protons est pratiquement constant.

On peut donc dire que par suite de la rotation du cycle par effet stérique (R^2), l'angle θ que fait le plan du cycle avec le plan de la double liaison augmente nettement de $R^2=H$ à $R^2=CH_3$ ou C_2H_5 pour ne plus varier que très faiblement ensuite pour C_6H_5 .

REMARQUES— a) — Pour les esters cis, la valeur constante de l'effet de CO_2Et lorsque $R^2=CH_3$, C_2H_5 et C_6H_5 correspond aussi au fait que la conformation de ce groupement est la même pour ces trois composés.

b) — Le comportement comparable des trois séries de composés laisse supposer que l'angle θ y serait voisin.

c) — Notons enfin que dans les esters cis où R^2 est différent de H, étant donné l'effet stérique, le cycle est tourné vers le groupement ester ; l'effet de ce groupement, différent sur A et B, devrait l'être également sur A et A' en accord avec les valeurs calculées de la constante d'écran. Le spectre $AA'BB'$ obtenu pour ces composés ne peut donc s'expliquer que par l'existence de plusieurs conformations pour le cycle.

- Composés pour lesquels X est différent de H

Remarquons d'abord que si X est un atome de chlore, les résultats sont très voisins de ceux obtenus pour X=H, ce qui s'explique par le fait que, pour ce substituant, les effets mésomère et inductif sont opposés.

Comme nous l'avons déjà noté précédemment, pour les substituants autres que le chlore, les variations de $\delta_{BB'}$ avec X sont importantes et celles de $\delta_{AA'}$ faibles ; ces variations ne dépendent que de la nature du substituant X et elles sont constantes d'une molécule à l'autre.

L'effet du substituant sur le déplacement chimique des protons du cycle s'ajoute donc aux effets d'anisotropie et de champ électrique dû au groupement nitrile ou ester et aux variations du terme diamagnétique en suivant comme pour ceux-ci la règle d'additivité.

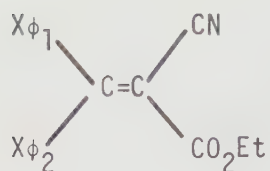
REMARQUE — Notons que le phényle a un comportement caractéristique suivant qu'il se trouve en cis d'un groupement CN ou ester. Le même comportement a déjà été observé pour les composés monophénylés en β .

1.3.2.6 ——— Position des phényles lorsque R^1 et $R^2 = pXC_6H_4$

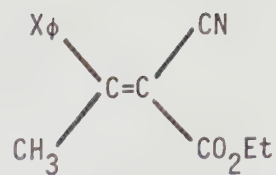
Pour le diphenyl-1,1 éthylène certains auteurs tels que COATES et SUTTON ^[20] et récemment ANCIAN ^[21] admettent que les deux phényles forment un certain angle (35°) ^[21] avec le plan vinylique. Par contre, d'autres auteurs tels que JONES ^[22] et JACKMAN ^[23] considèrent que l'un des cycles est coplanaire avec ce plan, l'autre lui étant sensiblement perpendiculaire.

Les résultats que nous obtenons pour les composés pour lesquels R^1 et R^2 sont des phényles, substitués ou non, sont en contradiction avec cette dernière hypothèse : les deux phényles ont en effet un comportement équivalent dans les séries étudiées, dinitriles et esters nitriles.

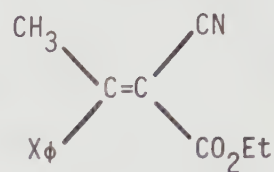
ainsi dans :



X_1 se comporte comme dans



X_2 se comporte comme dans



Dans les diverses conformations privilégiées, les deux phényles ont donc une position équivalente par rapport au plan vinylique.

— Conclusion

L'étude du spectre des protons aromatiques nous a permis de montrer l'existence de deux conformères pour les divers composés étudiés. Les plans du cycle aromatique dans ces deux conformères sont symétriques par rapport au plan vinylique ; le cycle aromatique faisant un angle 0 avec ce plan. La grandeur de cet angle augmente avec l'encombrement stérique des différents substituants des carbones α et β . Sa variation importante lorsque $R^2=H$ est substitué par $R^2=CH_3$ (ou C_2H_5), est très faible pour une substitution par un groupement R^2 plus volumineux, tel que C_6H_5 . Notons que pour ce dernier cas, dans les diverses conformations privilégiées, les deux phényles ont une position équivalente par rapport au plan vinylique.

Notre étude permet de dégager l'influence des différents facteurs structuraux sur le déplacement chimique des protons aromatiques. Si le groupement R^1 n'est pas substitué ($X=H$) et si $R^2=H$, la conjugaison, liée au terme diamagnétique, les effets d'anisotropie et de champ électrique du groupement nitrile ou ester situé en cis du cycle expliquent le spectre AA'BB'C observé. Avec $X=H$ et $R^2=CH_3$, C_2H_5 ou C_6H_5 , la conjugaison n'est plus suffisante pour différencier $\delta AA'$ de $\delta BB'$ et l'effet d'anisotropie et de champ électrique du groupement nitrile est négligeable ; dans ce cas cependant, l'effet du groupement ester sur le noyau aromatique en cis explique l'existence d'un spectre AA'BB'C pour ces protons aromatiques. Un groupement phényle aura donc un comportement caractéristique suivant qu'il se trouve en cis d'un groupement nitrile ou ester.

Un substituant X différent de H modifie principalement le déplacement chimique des protons BB' ; ces variations ne dépendent que de la nature de ce substituant.

La comparaison des déplacements chimiques expérimentaux et des constantes d'écran calculées du proton vinylique et des protons aromatiques d'une part, les valeurs observées pour le déplacement chimique des protons du groupement ester d'autre part, nous ont permis de préciser la conformation de ce groupement. Cette conformation est s-cis pour les esters trans $R^2=H$, CH_3 et C_2H_5 et pour l'ester cis $R^2=H$. Ce groupement présente deux conformations intermédiaires entre s-cis et s-trans dans le cas où $R^2=C_6H_5$ et dans le cas des esters cis $R^2=CH_3$ et C_2H_5 .

2 — Etude par les Moments Dipolaires de la Structure et de la Conjugaison dans les Dinitriles et Esters nitriles éthyléniques

Nous nous proposons, par l'étude des moments dipolaires, d'une part de confirmer les résultats obtenus par résonance magnétique, d'autre part d'étudier la conjugaison dans ces molécules.

Nous vérifierons les conclusions obtenues précédemment pour la conformation du groupement ester.

Suivant la position du cycle par rapport au plan vinylique (cycle figé, rotation du cycle, existence de plusieurs conformères) la conjugaison dans ces molécules et la position, par rapport à ce plan, d'une part des substituants angulaires situés en para sur le phényle, d'autre part des substituants en ortho et en méta, ne sont pas les mêmes. L'étude des moments dipolaires devrait donc permettre de confirmer l'hypothèse de l'existence de deux conformères pour le phényle.

Nous mettrons en valeur la conjugaison dans ces molécules, sa variation avec la substitution en R^2 et en para sur le phényle. Ces composés pouvant être considérés comme des dérivés disubstitués du benzène XC_6H_4Y nous étudierons en particulier l'écart à l'additivité $XC_6H_5 + YC_6H_5$.

Nous ferons cette étude en utilisant les moments expérimentaux, l'additivité vectorielle des moments de groupes et pour un certain nombre de composés le moment dipolaire théorique obtenu par la méthode INDO.

Chapitre 2

2.1 ——— GENERALITES

2.1.1 ——— Le moment σ de la molécule

2.1.2 ——— Effets inductifs d'un substituant X dans un radical adjacent

2.1.3 ——— Effet mésomère d'un substituant X dans un radical adjacent non saturé

Détermination du moment mésomère

2.1.4 ——— Moment d'interaction

2.2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

2.3 ——— INTERPRETATION DES RESULTATS

2.3.1 ——— Composés aliphatiques

2.3.2 ——— Conformations du phényle

Moment de l' α -cyanomé tanitrocinnamotrile

2.3.3 ——— Etude de l' α -cyanocinnamotrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle

2.3.4 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution sur le cycle

2.3.4.1 ——— Substitution en para

2.3.4.2 ——— Substitution en ortho et en méta

2.3.5 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution en R²

2.3.5.1 ——— Variation de la conjugaison avec R²

2.3.5.2 ——— Variation de la conformation du groupement ester avec R²

2.3.6 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution en R² et sur le cycle

CONCLUSION.

2.1 ——— GENERALITES

Le moment dipolaire d'une molécule est le résultat de diverses contributions que l'on peut ainsi résumer ^[52 à 57] :

2.1.1 ——— Le moment σ de la molécule

Le calcul par la méthode des orbitales moléculaires, du moment d'une liaison localisée AB montre qu'il se compose de plusieurs termes : moment ionique, moment de chevauchement, dipôles atomiques des orbitales atomiques ϕ_A et ϕ_B , si celles-ci ne sont pas symétriques par rapport au noyau de leur atome respectif et moment de paire représentant le moment induit par la liaison dans les doublets libres des atomes A et B.

La résultante de l'ensemble des moments des liaisons localisées constitue le moment σ de la molécule.

2.1.2 ——— Effets inductifs d'un substituant X dans un radical adjacent

==== Effet inductif classique :

La charge σ présente sur le carbone de la liaison C-X, et dont la grandeur est reliée à la composante ionique du moment de la liaison C-X, polarise la liaison C-C voisine, laquelle induit à son tour un petit moment suivant la liaison C-C qui lui est contiguë. Cet effet se propage le long de la chaîne carbonée mais en s'amortissant rapidement. Au moment propre de la liaison C-X s'ajoute donc un moment induit σ qui lui est colinéaire.

==== Effet inductif non classique :

Dans les molécules aromatiques s'ajoute, à celui décrit précédemment, un autre effet de charge appelé "effet inductif non classique" qui résulte d'une réorganisation des charges π du système conjugué, sous l'action de la charge σ du carbone substitué de la liaison C-X. Dans la méthode des orbitales moléculaires cet effet résulte du changement apporté à l'intégrale coulombienne du carbone substitué.

==== Effet de champ :

Selon SMALLWOOD et HERZFELD ^[56] le dipôle que porte la liaison C-X crée dans l'espace un champ électrostatique susceptible de polariser les groupements voisins.

2.1.3 ——— Effet mésomère d'un substituant X dans un radical adjacent non saturé

La différence observée (Tableau 19) ^[57] entre les moments des dérivés substitués des carbures aliphatiques et ceux des dérivés substitués correspondants de l'éthylène et du benzène ne peut s'expliquer que par la résonance

19	X	CH(CH ₃) ₂ -X	H ₂ C=CH-X	C ₆ H ₅ -X
		ou C(CH ₃) ₃ -X		
		(sol.)	(vap.)	(sol.)
	OCH ₃	1,29		1,16
	Cl	2,14	1,44	1,56
	Br	2,15	1,41	1,53
	I	2,13	1,26	1,30
	CHO	2,46		2,75
	NO ₂	3,29		3,97

Les moments électriques sont exprimés en unité Debye :

$$1D = 10^{-18} \text{ c.g.s.e.s.}$$

Deux types de résonance sont possibles :

a) - Conjugaison de la paire libre (pz)² de l'atome du substituant adjacent au système non saturé avec les électrons π des liaisons multiples de ce dernier, appelée effet mésomère + M.

b) - Conjugaison des électrons π du système non saturé avec une liaison multiple du substituant, effet mésomère - M.

L'effet mésomère se traduit par une contribution à la fonction d'onde des électrons π de la molécule de nouveaux termes correspondants, par exemple, pour le benzène substitué à des schémas du type représenté sur la figure 2.

Le moment mésomère est, par définition, le moment dérivant de l'interaction par effet mésomère entre le substituant et le radical adjacent non saturé. Sa valeur dépend à la fois de la nature du substituant et du radical. De manière générale, les moments des carbures non saturés substi-

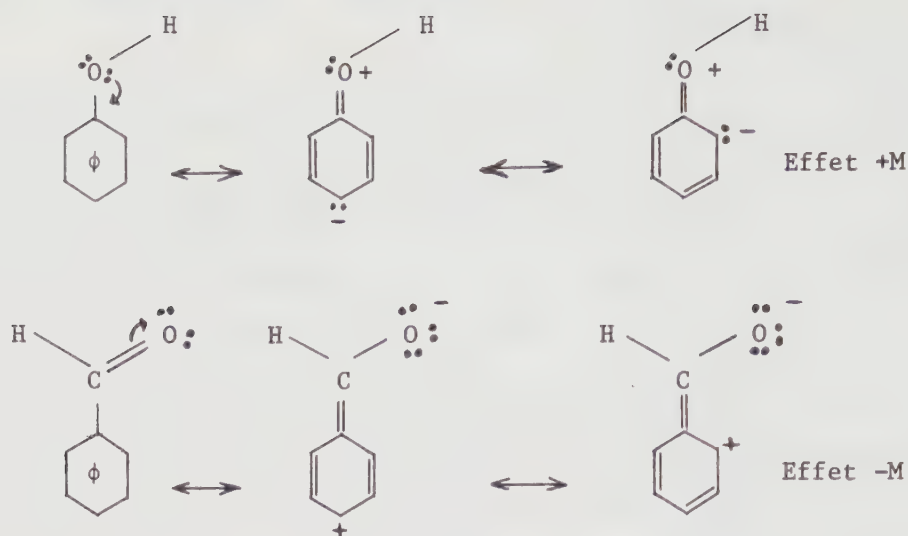


Figure 2

tués par un groupement à effet mésomère + M tels que les halogènes, OH, OR, OCOR etc... sont inférieurs à ceux des molécules aliphatiques correspondantes (Tableau 19) : ces derniers étant dirigés du radical vers le substituant, le moment mésomère est dirigé en sens inverse. Les moments des carbures non saturés substitués par des groupements contenant une liaison multiple, à effet mésomère - M, tels que CN, CHO, COR, NO₂, etc..., sont supérieurs aux moments des molécules aliphatiques correspondantes : le moment mésomère est alors dans le même sens que le moment principal.

Dans le cas d'un substituant angulaire tel que OCH₃, OH, CHO, ... l'effet mésomère se traduit aussi par un changement de direction du moment de la molécule. Ainsi le moment de l'oxyde de méthyle fait un angle de 124° avec l'axe C-O, tandis que celui de l'anisol est orienté à 104° de l'axe ϕ -O.

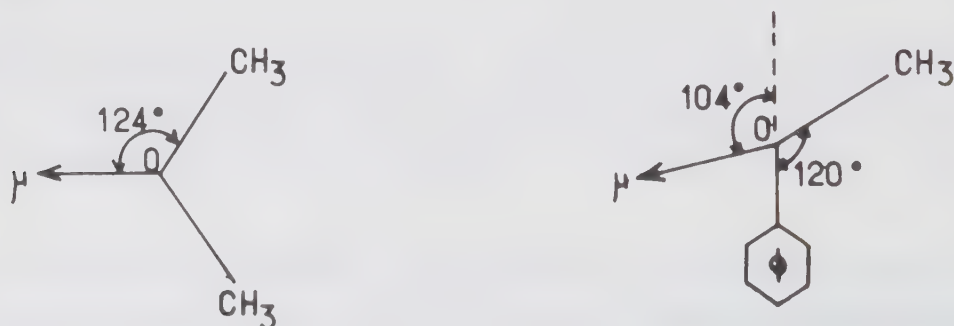


Figure 3

Contrairement à l'effet inductif, l'effet mésomère dépend de la valeur de l'angle formé par les plans du radical et du substituant. Un écart à la coplanéité entraîne une diminution de l'effet mésomère.

———— Détermination du moment mésomère

Soit à déterminer le moment mésomère d'une molécule M-X ^[55].

Le moment résultant du moment σ et de l'effet inductif classique est pris égal à celui d'un composé aliphatique R-X dont le squelette σ est le plus voisin de celui de la molécule étudiée. A ce moment on ajoute éventuellement les moments induits, par effet de champ, par la liaison polaire C-X dans les liaisons ou groupements de la molécule M-X à étudier (les formules de FRANK ^[58] permettent de calculer ces moments induits). Le moment ainsi obtenu est *le moment primaire*.

On désigne par moment π , la somme du moment mésomère et du moment induit π (résultant de l'effet inductif non classique), deux moments souvent difficiles à séparer. En se donnant a priori sa direction, la différence géométrique entre le moment expérimental de M-X et le moment primaire conduit au moment π .

Si la molécule à étudier est un benzène substitué, le moment primaire peut être le moment expérimental du dérivé du tertiobutyle correspondant ^[59], le tertiobutyle a une polarisabilité voisine de celle du phényle.

Dans le cas de dérivés benzéniques à substituants angulaires (OCH₃) ou en forme de y, (NO₂), LUMBROSO ^[54], afin de séparer le moment mésomère du moment π , propose de comparer les moments expérimentaux du benzène substitué et du dérivé mésitylénique correspondant, après correction dans celui-ci de l'induction par effet de champ du substituant polaire dans les groupes méthyles du mésityle. Dans le dérivé mésitylénique en effet, subsiste le moment induit π , qui ne requiert pas la planéité, mais non pas le moment mésomère.

Pour un dérivé benzénique de ce type, on aura donc finalement :

$$\mu_{\pi} = \mu_{\phi-X} - \mu_{tBu-X}$$

$$\mu_m = \mu_{\phi-X} - \mu_{mésityl-X}$$

$$\mu_{ind\pi} = \mu_{mésityl-X} - \mu_{tBu-X}$$

2.1.4 ——— Moment d'interaction

Nous avons vu précédemment qu'un écart à la coplanéité des plans du radical et du substituant entraîne une diminution du moment mésomère.

Le moment mésomère d'un substituant X peut encore être modifié par suite de la substitution d'un atome d'hydrogène du radical aromatique par un autre substituant Y susceptible lui aussi de se conjuguer avec ce radical.

Supposons les substituants X et Y en position para. L'effet d'interaction entre ces substituants est dû à l'influence qu'a, sur le moment mésomère du substituant X, la charge π induite sur le carbone substitué C_X par les effets mésomère et inductif du substituant Y et vice versa 60 .

Supposons que Y soit un substituant à effet mésomère - M (Figures 4a et 4b). Y induit sur le carbone 4 une charge positive qui crée un moment d'interaction $\Delta\mu_1$ dont la grandeur dépend d'une part de l'importance de la charge positive 4, donc du moment mésomère de Y, d'autre part du moment mésomère du substituant X.

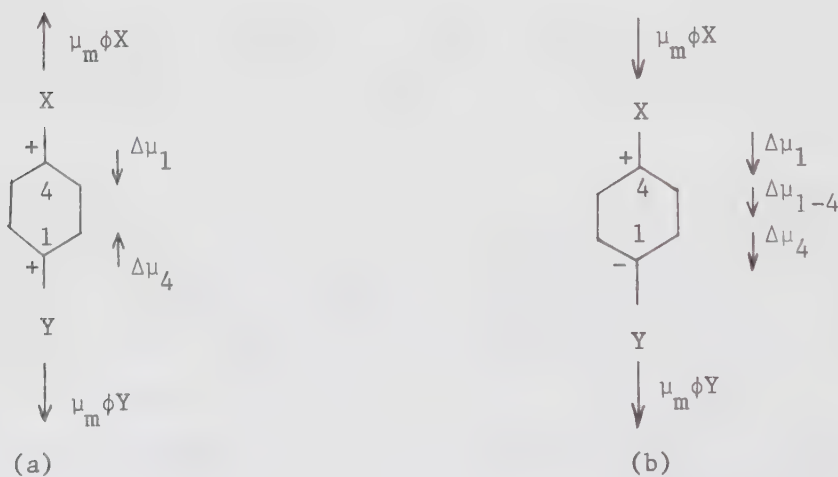


Figure 4

Les dérivés substitués en para sur le phényle de l' α -cyanocinnamionitrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle peuvent être considérés comme des dérivés disubstitués du benzène $X - \text{C}_6\text{H}_4 - Y$; Y est le substituant angulaire $\text{H}(\text{C})=\text{C}(\text{CN})_2$ ou $\text{H}(\text{C})=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$. Nous verrons § 2.3.2 que Y peut être considéré comme un substituant à effet - M.

Si X est aussi un substituant à effet - M tel que NO_2 (Figure 4a) ; la charge positive qu'il induit sur le carbone 1 conduit de même à un moment d'interaction $\Delta\mu_4$. Deux substituants à effet mésomère de même signe réduisent donc mutuellement leur moment mésomère.

Si X est un substituant à effet + M tel que OH, OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH_3 , la charge négative induite sur le carbone 1 crée un moment d'interaction $\Delta\mu_4$ dirigé dans le même sens que $\mu_m \phi Y$. Dans ce cas, effet mésomère de signe contraire, l'interaction entre les deux substituants renforce les moments mésomères de ceux-ci.

A cet effet polaire, se superpose, lorsque les deux substituants X et Y ont un effet mésomère de signe contraire, un effet plus important, appelé effet valenciel $^{61} \Delta\mu_{1-4}$ (Figure 4b) dû à un schéma du type de celui représenté sur la Figure 5, pour la molécule de paranitro-diméthyl-N aniline :

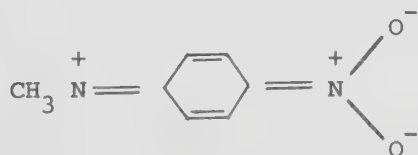


Figure 5

Le moment d'interaction ΔM d'une molécule $X \phi Y$ est donc finalement la somme des effets d'interaction entre les moments mésomères, $\Delta\mu_1$ et $\Delta\mu_4$ à laquelle s'ajoute un effet d'interaction $\Delta\mu_{1-4}$, de type valenciel, dans le cas de substituants à effet mésomère opposé.

REMARQUES - 1°) - Comme l'effet mésomère, les effets d'interaction requièrent la planéité de la molécule.

2°) - Soit un substituant Y et divers substituants X. Il existe une relation simple entre ΔM et $\mu_m X \phi$: une diminution de $\mu_m X \phi$ conduit en effet à une diminution de la valeur de ΔM . De même une diminution du moment d'interaction traduit une diminution d'un des moments mésomères 62 .

L'écart à l'additivité des moments expérimentaux des composés disubstitués du benzène est dû au moment d'interaction ; ΔM est donc le vecteur dirigé suivant l'axe 1-4 de substitution du phénylène qui, ajouté au moment calculé (en faisant la somme vectorielle des moments expérimentaux de $X\phi$ et $Y\phi$), donne la valeur expérimentale.

Si les deux substituants X et Y ont un effet mésomère de même signe, on constate que le moment d'interaction est faible (0,1 à 0,2 D) ; il peut atteindre 1,5 D quand les effets mésomères sont de signes opposés (Tableau 20).

20 — Deux substituants dont l'effet mésomère est de même signe (+ M)

	μ_{exp}	μ_{cal}	ΔM
p fluoroaniline	2,48	2,75	-0,27
p chloroaniline	2,99	2,84	+0,15
p fluorophénol	2,08	2,30	-0,22
p chlorodiméthylaniline	3,29	3,02	+0,27

— Deux substituants dont l'effet mésomère est de signe opposé

p cyanodiméthylaniline	5,90	5,41	+0,49
p nitrodiméthylaniline	6,87	5,39	+1,48
p nitrosodiméthylaniline	6,90	4,54	+2,36
p nitrosophénol	4,72	3,76	+0,96

(Le signe + correspond au sens substituant 2, NH_2 , NMe_2 , OH, vers le substituant 1).

REMARQUE — Les valeurs de ce tableau ont été calculées par SMITH ^[53] en utilisant l'équation scalaire $\Delta M = \mu_{\text{exp}} - \mu_{\text{cal}}$.

L'effet d'interaction entre les substituants est négligeable dans un dérivé disubstitué en méta du benzène : les substituants X et Y n'induisant pas de charge π appréciable sur les atomes de carbone substitués, respectivement par X et par Y.

2.2 ————— ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

Les mesures des moments dipolaires ont été effectuées à 20°C en étudiant la variation de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de solutions dans le dioxane, solvant dans lequel tous les composés étudiés sont solubles.

Le calcul du moment dipolaire a été fait par la méthode de GUGGENHEIM ^[63] dans laquelle le moment dipolaire est donné, en CGS, par :

$$\mu^2 = \frac{27 KT}{4\pi N} \cdot \frac{1}{d_1 (\epsilon_1 + 2)^2} \cdot (a_\epsilon - a_n) \cdot M_2$$

K = constante de Boltzman

N = nombre d'Avogadro

a_ϵ pente de la droite $\epsilon_{12} - \epsilon_1 = f(W_2)$

a_n pente de la droite $n_{12}^2 - n_1^2 = f(W_2)$

d_1 densité du solvant 1,0336²⁰

n_1 et ϵ_1 indice et constante diélectrique du solvant

n_{12} et ϵ_{12} indice et constante diélectrique de la solution

M_2 et W_2 masse moléculaire et fraction massique du soluté.

Les constantes diélectriques des solutions ont été mesurées par une méthode de battements d'hétérodynes à la fréquence de 2MHz. L'appareil utilisé est un dipolmètre de marque W.T.W., type DM-01 équipé d'une cellule DFL₁. Les constantes diélectriques sont référées à celles du benzène, du cyclohexane et du N dibutyl éther distillés et séchés sur sodium et pour lesquels nous avons adopté les valeurs suivantes à 20°C :

Benzène	: 2,2825	^[64]
Cyclohexane	: 2,0228	^[65]
N dibutyl éther	: 3,083	^[66]

Les indices de réfraction ont été mesurés pour la raie D du sodium avec un réfractomètre de Pulfrich thermorégulé à 20°C.

Le dioxane "Merck" utilisé pour préparer les solutions était, ^[67] après distillation, porté à ébullition sur sodium pendant 24 heures et à nouveau distillé (Eb = 101°5). Sa constante diélectrique est alors $\epsilon^{20^\circ} = 2,2202$ et son indice 1,4224.

L'erreur absolue sur la constante diélectrique et sur l'indice de réfraction étant respectivement de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-4} , on peut considérer que l'incertitude sur les moments dipolaires est inférieure à 0,1 D.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le *Tableau 21*. Parallèlement à ce travail une étude de certains dinitriles a été faite par WEILER FEILCHENFELD, AGRANAT et BERGMANN [68] (*Tableau 21*). La différence de solvant et des méthodes utilisées expliquerait que nos valeurs soient systématiquement supérieures de 0,06 à 0,3 D à celles de ces auteurs.

Le moment dipolaire théorique d'une molécule est obtenu en faisant la somme de deux contributions :

1°) — Une contribution due à l'excès de charge Q_A sur chaque atome A, qui s'exprime par exemple pour la direction Ox par :

$$\mu_Q(x) = 2,5416 \sum_{\text{atomes A}} Q_A x_A$$

2°) — Une contribution due à l'interaction entre les électrons 2s et 2p de chaque atome qui s'exprime par exemple pour la direction Ox par :

$$\mu_{sp}(x) = -7,337 \sum_{\text{atomes A}} \frac{P_{2s}(A), 2p_x(A)}{Z_A}$$

Z_A est l'exposant de l'orbitale de Slater pour l'atome A.

Les moments dipolaires sont obtenus par la méthode INDO (§ 1.1.3 et 1.3.2.2).

2.3 ————— INTERPRETATION DES RESULTATS

Comme c'est généralement le cas dans les calculs de moment dipolaire, les valeurs théoriques sont inférieures aux valeurs expérimentales. L'écart est dans notre cas particulièrement élevé : excepté pour $X = \text{NO}_2$ il est supérieur à 1 D et peut aller jusqu'à 3 D ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$). Le calcul théorique ne tient donc pas compte, pour ces molécules, de tous les effets intervenant dans le moment dipolaire. Mais les deux séries de résultats suivent le même ordre. Il en est ainsi, par exemple, dans la série des composés substitués en para sur le phényle exception faite de $X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Fig.14)

COMPOUNDS I				COMPOUNDS II				COMPOUNDS III			
N°	ν_{exp}	$\nu_{\text{théor}}$	N°	ν_{exp}	$\nu_{\text{théor}}$	N°	ν_{exp}	$\nu_{\text{théor}}$	N°	ν_{exp}	$\nu_{\text{théor}}$
2	$R^1-R^2-CH_3$	5,19*	28	$R^1-C_6H_5$	3,05	49	R^1-CH_3	1,61	1	R^1-CH_3	2,83
3	R^1-CH_3	5,27*	29	$R^1-C_6H_5$	3,12	50	R^1-CH_3	1,61	2	R^1-CH_3	2,83
4	$R^1-R^2-CH_3$	5,36*	30	R^1-CH_3	3,12	51	R^1-CH_3	1,61	3	R^1-CH_3	2,83
5	R^1-CH_3	5,44*	31	R^1-CH_3	3,12	52	R^1-CH_3	1,61	4	R^1-CH_3	2,83
6	R^1-CH_3	5,53	32	R^1-CH_3	3,12	53	R^1-CH_3	1,61	5	R^1-CH_3	2,83
7	R^1-CH_3	5,62	33	R^1-CH_3	3,12	54	R^1-CH_3	1,61	6	R^1-CH_3	2,83
8	R^1-CH_3	5,67	34	R^1-CH_3	3,12	55	R^1-CH_3	1,61	7	R^1-CH_3	2,83
9	R^1-CH_3	5,73	35	R^1-CH_3	3,12	56	R^1-CH_3	1,61	8	R^1-CH_3	2,83
10	R^1-CH_3	5,81*	36	R^1-CH_3	3,12	57	R^1-CH_3	1,61	9	R^1-CH_3	2,83
11	R^1-CH_3	5,89*	37	R^1-CH_3	3,12	58	R^1-CH_3	1,61	10	R^1-CH_3	2,83
12	R^1-CH_3	5,97*	38	R^1-CH_3	3,12	59	R^1-CH_3	1,61	11	R^1-CH_3	2,83
13	R^1-CH_3	6,03	39	R^1-CH_3	3,12	60	R^1-CH_3	1,61	12	R^1-CH_3	2,83
14	R^1-CH_3	6,10	40	R^1-CH_3	3,12	61	R^1-CH_3	1,61	13	R^1-CH_3	2,83
15	R^1-CH_3	6,17	41	R^1-CH_3	3,12	62	R^1-CH_3	1,61	14	R^1-CH_3	2,83
16	R^1-CH_3	6,24	42	R^1-CH_3	3,12	63	R^1-CH_3	1,61	15	R^1-CH_3	2,83
17	R^1-CH_3	6,31*	43	R^1-CH_3	3,12	64	R^1-CH_3	1,61	16	R^1-CH_3	2,83
18	R^1-CH_3	6,38*	44	R^1-CH_3	3,12	65	R^1-CH_3	1,61	17	R^1-CH_3	2,83
19	R^1-CH_3	6,45*	45	R^1-CH_3	3,12	66	R^1-CH_3	1,61	18	R^1-CH_3	2,83
20	R^1-CH_3	6,52*	46	R^1-CH_3	3,12	67	R^1-CH_3	1,61	19	R^1-CH_3	2,83
21	R^1-CH_3	6,59*	47	R^1-CH_3	3,12	68	R^1-CH_3	1,61	20	R^1-CH_3	2,83
22	R^1-CH_3	6,66*	48	R^1-CH_3	3,12	69	R^1-CH_3	1,61	21	R^1-CH_3	2,83
23	R^1-CH_3	6,73*	49	R^1-CH_3	3,12	70	R^1-CH_3	1,61	22	R^1-CH_3	2,83
24	R^1-CH_3	6,80*	50	R^1-CH_3	3,12	71	R^1-CH_3	1,61	23	R^1-CH_3	2,83
25	R^1-CH_3	6,87*	51	R^1-CH_3	3,12	72	R^1-CH_3	1,61	24	R^1-CH_3	2,83
26	R^1-CH_3	6,94*	52	R^1-CH_3	3,12	73	R^1-CH_3	1,61	25	R^1-CH_3	2,83
27	R^1-CH_3	7,01*	53	R^1-CH_3	3,12	74	R^1-CH_3	1,61	26	R^1-CH_3	2,83
28	R^1-CH_3	7,08*	54	R^1-CH_3	3,12	75	R^1-CH_3	1,61	27	R^1-CH_3	2,83
29	R^1-CH_3	7,15*	55	R^1-CH_3	3,12	76	R^1-CH_3	1,61	28	R^1-CH_3	2,83
30	R^1-CH_3	7,22*	56	R^1-CH_3	3,12	77	R^1-CH_3	1,61	29	R^1-CH_3	2,83
31	R^1-CH_3	7,29*	57	R^1-CH_3	3,12	78	R^1-CH_3	1,61	30	R^1-CH_3	2,83
32	R^1-CH_3	7,36*	58	R^1-CH_3	3,12	79	R^1-CH_3	1,61	31	R^1-CH_3	2,83
33	R^1-CH_3	7,43*	59	R^1-CH_3	3,12	80	R^1-CH_3	1,61	32	R^1-CH_3	2,83
34	R^1-CH_3	7,50*	60	R^1-CH_3	3,12	81	R^1-CH_3	1,61	33	R^1-CH_3	2,83
35	R^1-CH_3	7,57*	61	R^1-CH_3	3,12	82	R^1-CH_3	1,61	34	R^1-CH_3	2,83
36	R^1-CH_3	7,64*	62	R^1-CH_3	3,12	83	R^1-CH_3	1,61	35	R^1-CH_3	2,83
37	R^1-CH_3	7,71*	63	R^1-CH_3	3,12	84	R^1-CH_3	1,61	36	R^1-CH_3	2,83
38	R^1-CH_3	7,78*	64	R^1-CH_3	3,12	85	R^1-CH_3	1,61	37	R^1-CH_3	2,83
39	R^1-CH_3	7,85*	65	R^1-CH_3	3,12	86	R^1-CH_3	1,61	38	R^1-CH_3	2,83
40	R^1-CH_3	7,92*	66	R^1-CH_3	3,12	87	R^1-CH_3	1,61	39	R^1-CH_3	2,83
41	R^1-CH_3	7,99*	67	R^1-CH_3	3,12	88	R^1-CH_3	1,61	40	R^1-CH_3	2,83
42	R^1-CH_3	8,06*	68	R^1-CH_3	3,12	89	R^1-CH_3	1,61	41	R^1-CH_3	2,83
43	R^1-CH_3	8,13*	69	R^1-CH_3	3,12	90	R^1-CH_3	1,61	42	R^1-CH_3	2,83
44	R^1-CH_3	8,20*	70	R^1-CH_3	3,12	91	R^1-CH_3	1,61	43	R^1-CH_3	2,83
45	R^1-CH_3	8,27*	71	R^1-CH_3	3,12	92	R^1-CH_3	1,61	44	R^1-CH_3	2,83
46	R^1-CH_3	8,34*	72	R^1-CH_3	3,12	93	R^1-CH_3	1,61	45	R^1-CH_3	2,83
47	R^1-CH_3	8,41*	73	R^1-CH_3	3,12	94	R^1-CH_3	1,61	46	R^1-CH_3	2,83
48	R^1-CH_3	8,48*	74	R^1-CH_3	3,12	95	R^1-CH_3	1,61	47	R^1-CH_3	2,83
49	R^1-CH_3	8,55*	75	R^1-CH_3	3,12	96	R^1-CH_3	1,61	48	R^1-CH_3	2,83
50	R^1-CH_3	8,62*	76	R^1-CH_3	3,12	97	R^1-CH_3	1,61	49	R^1-CH_3	2,83
51	R^1-CH_3	8,69*	77	R^1-CH_3	3,12	98	R^1-CH_3	1,61	50	R^1-CH_3	2,83
52	R^1-CH_3	8,76*	78	R^1-CH_3	3,12	99	R^1-CH_3	1,61	51	R^1-CH_3	2,83
53	R^1-CH_3	8,83*	79	R^1-CH_3	3,12	100	R^1-CH_3	1,61	52	R^1-CH_3	2,83
54	R^1-CH_3	8,90*	80	R^1-CH_3	3,12	101	R^1-CH_3	1,61	53	R^1-CH_3	2,83
55	R^1-CH_3	8,97*	81	R^1-CH_3	3,12	102	R^1-CH_3	1,61	54	R^1-CH_3	2,83
56	R^1-CH_3	9,04*	82	R^1-CH_3	3,12	103	R^1-CH_3	1,61	55	R^1-CH_3	2,83
57	R^1-CH_3	9,11*	83	R^1-CH_3	3,12	104	R^1-CH_3	1,61	56	R^1-CH_3	2,83
58	R^1-CH_3	9,18*	84	R^1-CH_3	3,12	105	R^1-CH_3	1,61	57	R^1-CH_3	2,83
59	R^1-CH_3	9,25*	85	R^1-CH_3	3,12	106	R^1-CH_3	1,61	58	R^1-CH_3	2,83
60	R^1-CH_3	9,32*	86	R^1-CH_3	3,12	107	R^1-CH_3	1,61	59	R^1-CH_3	2,83
61	R^1-CH_3	9,39*	87	R^1-CH_3	3,12	108	R^1-CH_3	1,61	60	R^1-CH_3	2,83
62	R^1-CH_3	9,46*	88	R^1-CH_3	3,12	109	R^1-CH_3	1,61	61	R^1-CH_3	2,83
63	R^1-CH_3	9,53*	89	R^1-CH_3	3,12	110	R^1-CH_3	1,61	62	R^1-CH_3	2,83
64	R^1-CH_3	9,60*	90	R^1-CH_3	3,12	111	R^1-CH_3	1,61	63	R^1-CH_3	2,83
65	R^1-CH_3	9,67*	91	R^1-CH_3	3,12	112	R^1-CH_3	1,61	64	R^1-CH_3	2,83
66	R^1-CH_3	9,74*	92	R^1-CH_3	3,12	113	R^1-CH_3	1,61	65	R^1-CH_3	2,83
67	R^1-CH_3	9,81*	93	R^1-CH_3	3,12	114	R^1-CH_3	1,61	66	R^1-CH_3	2,83
68	R^1-CH_3	9,88*	94	R^1-CH_3	3,12	115	R^1-CH_3	1,61	67	R^1-CH_3	2,83
69	R^1-CH_3	9,95*	95	R^1-CH_3	3,12	116	R^1-CH_3	1,61	68	R^1-CH_3	2,83
70	R^1-CH_3	10,02*	96	R^1-CH_3	3,12	117	R^1-CH_3	1,61	69	R^1-CH_3	2,83
71	R^1-CH_3	10,09*	97	R^1-CH_3	3,12	118	R^1-CH_3	1,61	70	R^1-CH_3	2,83
72	R^1-CH_3	10,16*	98	R^1-CH_3	3,12	119	R^1-CH_3	1,61	71	R^1-CH_3	2,83
73	R^1-CH_3	10,23*	99	R^1-CH_3	3,12	120	R^1-CH_3	1,61	72	R^1-CH_3	2,83
74	R^1-CH_3	10,30*	100	R^1-CH_3	3,12	121	R^1-CH_3	1,61	73	R^1-CH_3	2,83
75	R^1-CH_3	10,37*	101	R^1-CH_3	3,12	122	R^1-CH_3	1,61	74	R^1-CH_3	2,83
76	R^1-CH_3	10,44*	102	R^1-CH_3	3,12	123	R^1-CH_3	1,61	75	R^1-CH_3	2,83
77	R^1-CH_3	10,51*	103	R^1-CH_3	3,12	124	R^1-CH_3	1,61	76	R^1-CH_3	2,83
78	R^1-CH_3	10,58*	104	R^1-CH_3	3,12	125	R^1-CH_3	1,61	77	R^1-CH_3	2,83
79	R^1-CH_3	10,65*	105	R^1-CH_3	3,12	126	R^1-CH_3	1,61	78	R^1-CH_3	2,83
80	R^1-CH_3	10,72*	106	R^1-CH_3	3,12	127	R^1-CH_3	1,61	79	R^1-CH_3	2,83
81	R^1-CH_3	10,79*	107	R^1-CH_3	3,12	128	R^1-CH_3	1,61	80	R^1-CH_3	2,83
82	R^1-CH_3	10,86*	108	R^1-CH_3	3,12	129	R^1-CH_3	1,61	81	R^1-CH_3	2,83
83	R^1-CH_3	10,93*	109	R^1-CH_3	3,12	130	R^1-CH_3	1,61	82	R^1-CH_3	2,83
84	R^1-CH_3	11,00*	110	R^1-CH_3	3,12	131	R^1-CH_3	1,61	83	R^1-CH_3	2,83
85	R^1-CH_3	11,07*	111	R^1-CH_3	3,12	132	R^1-CH_3	1,61	84	R^1-CH_3	2,83
86	R^1-CH_3	11,14*	112	R^1-CH_3	3,12	133	R^1-CH_3	1,61	85	R^1-CH_3	2,83
87	R^1-CH_3	11,21*	113	R^1-CH_3	3,12	134	R^1-CH_3	1,61	86	R^1-CH_3	2,83
88	R^1-CH_3	11,28*	114	R^1-CH_3	3,12	135	R^1-CH_3	1,61	87	R^1-CH_3	2,83
89	R^1-CH_3	11,35*	115	R^1-CH_3	3,12	136	R^1-CH_3	1,61	88	R^1-CH_3	2,83
90	R^1-CH_3	11,42*	116	R^1-CH_3	3,12	137	R^1-CH_3	1,61	89	R^1-CH_3	2,83
91	R^1-CH_3	11,49*	117	R^1-CH_3	3,12	138	R^1-CH_3	1,61	90	R^1-CH_3	2,83
92	R^1-CH_3	11,56*	118	R^1-CH_3	3,12	139	R^1-CH_3	1,61	91	R^1-CH_3	2,83
93	R^1-CH_3	11,63*	119	R^1-CH_3	3,12	140	R^1-CH_3	1,61	92	R^1-CH_3	

L'accord pourrait être amélioré, en particulier pour les esters, lorsque nous disposerons de géométrie précise pour chaque molécule grâce à une détermination de structure par rayons X.

Devant cette incertitude, nous avons interprété nos résultats par la méthode classique de l'additivité vectorielle, complétée éventuellement par les valeurs théoriques.

Notons que l'additivité vectorielle est indispensable dans certains cas tels que l'analyse des moments de l' α -cyanocinnamitrile et l' α -cyano-cinnamate d'éthyle et l'étude des moments d'interaction.

2.3.0 ——— Composés aliphatiques

22

Acrylonitrile	Crotonitrile trans	Composé <u>2</u>	Composé <u>3</u>	Composé <u>4</u>
3,54* (b) 3,89* (g)	4,53* (g)	5,19	5,27	5,36

* Valeurs prises dans la référence [69] : (g) à l'état gazeux,
(b) en solution dans le benzène.

— Composé 2

Les valeurs indiquées dans le tableau 22 montrent l'exaltation du moment dipolaire lorsque l'on passe de l'acrylonitrile au crotonitrile trans puis au composé 2. Cette dernière variation est d'autant plus grande que 4,53 D correspond à l'état gazeux et 5,19 D à des mesures en solution. De façon générale, les moments mesurés à l'état gazeux sont nettement supérieurs à ceux mesurés en solution.

L'exaltation observée lorsque l'hydrogène en trans du nitrile dans l'acrylonitrile est substitué par un méthyle est dû à la contribution d'une forme polaire telle que $\text{H}_3\text{C}^+-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}^-$, exaltation qui correspond à la valeur élevée du moment mésomère du crotonitrile trans, 1,05 D [70].

En supposant le moment du crotonitrile trans égal à la somme vectorielle du moment du propionitrile, 3,59 D en solution dans le benzène [69]

dirigé suivant $C-C\equiv N$ et du moment mésomère 1,05 D dirigé suivant l'axe joignant le carbone positif du groupement méthyle à l'azote négatif, l'angle formé par ce moment et l'axe $C=C$ est égal à 57° .

REMARQUES — a) On néglige les moments induits par effet de champ, difficiles à évaluer mais certainement faibles.

— b) On obtient ainsi pour le crotononitrile trans un moment de 4,55 D, correspondant à un moment en solution, valeur un peu élevée comparée à la valeur expérimentale 4,53 D obtenue à l'état gazeux.

Le moment du composé 2 peut être considéré comme la somme vectorielle de deux vecteurs égaux au moment du crotononitrile (la valeur de celui-ci en solution étant supposée égale à 4,2 D) et disposés symétriquement par rapport à la liaison $C=C$. Pour que de cette somme vectorielle il résulte un moment de 5,19 D, dirigé, par raison de symétrie suivant l'axe $C=C$, il faut que ces deux vecteurs fassent avec la liaison $C=C$ un angle de 52° .

Donc, puisqu'en passant du crotononitrile trans au composé 2, l'angle formé par la direction du moment du groupe $CH_3-C=C-CN$ avec l'axe de $C=C$ varie de 57 à 52° , on peut dire que l'angle formé par les directions de $C-C\equiv N$ et de $C=C$ dans ces deux composés varie environ de 60 à 55° , bien que la variation de ces deux angles ne soit pas exactement la même.

En conclusion, la valeur du moment dipolaire du composé 2 s'explique par une légère contraction de l'angle $C(CN)_2$ de l'ordre de 10° , (la valeur de 36° proposée par WEILER - FEILCHENFELD ^[68] paraît grande), la conjugaison dans chacun des groupements $CH_3-C=C-CN$ étant voisine de celle existant dans le crotononitrile trans.

Cette contraction, qui s'explique par l'encombrement stérique correspond à celle observée par AUVRAY dans le benzalmalonitrile où l'angle $C(CN)_2$ vaut 114° ^[16].

— Composés 3 et 4

La conclusion donnée précédemment pour le composé 2 reste valable pour les composés 3 et 4.

Remarquons de plus que les moments de ces trois composés se classent dans l'ordre $\underline{2} < \underline{3} < \underline{4}$, ce qui indique que les deux groupements aliphatiques agissent surtout par leur effet inductif prédominant sur l'hyperconjugaison.

2.3.1 ——— Conformations du phényle. Moment de l' α -cyanométanitrocinnamonnitrile*

Le moment dipolaire d'un dérivé disubstitué en méta du benzène, mXC_6H_4Y est considéré comme additif : nous avons vu (2.1.4) que l'effet d'interaction entre les deux substituants est alors négligeable ; d'autre part, leur éloignement est suffisant pour supprimer l'effet de proximité observé dans les dérivés ortho. Le moment dipolaire expérimental de l' α -cyanométanitrocinnamonnitrile doit donc être la somme vectorielle du moment expérimental de l' α -cyanocinnamonnitrile et du groupement NO_2 . Mais la résultante du moment du groupement NO_2 dépend de la position du cycle par rapport au plan vinylique. Il est possible ainsi de vérifier si le moment expérimental de l' α -cyanométanitrocinnamonnitrile est compatible avec l'existence de deux conformations pour le cycle.

Le moment expérimental de l' α -cyanocinnamonnitrile est 5,44 D. Sa direction est obtenue en faisant la somme vectorielle du moment du styrène, 0,12 D $|^{69}|$ qui fait un angle de -40° avec l'axe de la double liaison éthylénique $|^{63}|$ et du moment du dicyano-1,1 éthylène que nous prenons égal à celui de l'acrylonitrile 3,54 D $|^{69}|$. Le moment ainsi obtenu (figure 6)** fait un angle de -2° avec l'axe de C=C (sa valeur est 3,65 D).

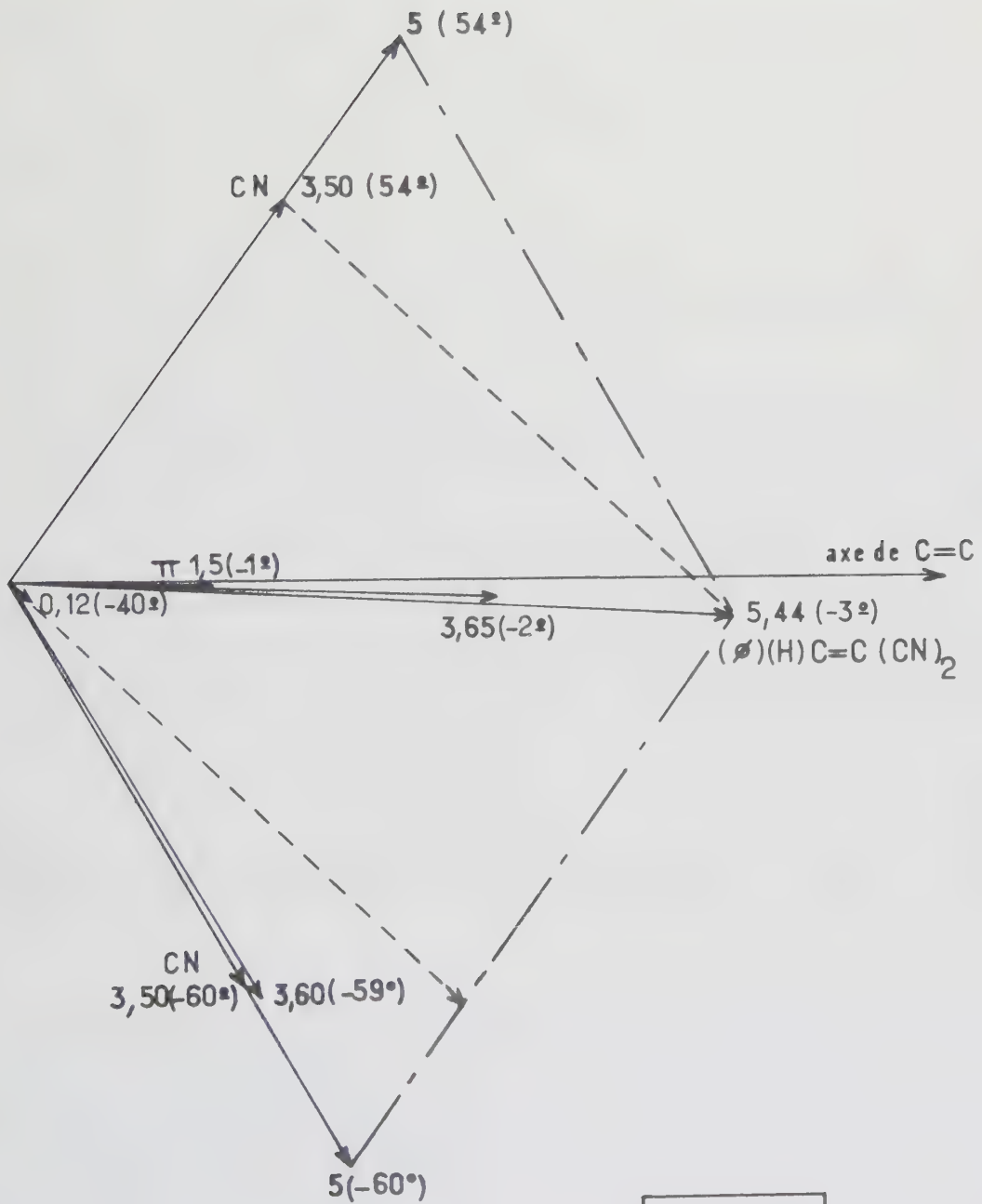
Si le cycle est immobile et NO_2 fixé pour toutes les molécules en 3 ou en 5, on obtient respectivement 7,30 D ou 1,90 D pour le moment de l' α -cyanométanitrocinnamonnitrile, deux valeurs qui sont très éloignées du moment expérimental 4,17 D. Le calcul théorique donne respectivement 6,35 et 1,95 D.

* Comme pour le calcul théorique du moment dipolaire nous prendrons pour les constructions vectorielles les angles et longueurs de liaisons déterminés par AUVRAY $|^{16}|$ pour l' α -cyanocinnamonnitrile et nous étendrons ces valeurs à l' α -cyanocinnamate d'éthyle et à leurs dérivés substitués en para et en méta.

** Sur les figures, l'axe de la double liaison éthylénique est représenté parallèlement à l'axe des abscisses.

Sur les figures et dans le texte, chaque vecteur comporte deux nombres : le premier représente le moment dipolaire en Debye et le second l'angle de ce vecteur avec l'axe de la double liaison éthylénique.

- Fig. 6 -



— Si le cycle présente deux conformations privilégiées, les deux positions méta deviennent équivalentes. Par le passage d'une conformation à l'autre le moment 3,96 D du groupement NO_2 se réduit à une seule composante 2,07 D dirigée suivant l'axe 1-4 du cycle. Le moment de l' α -cyanométanitrocinnamionitrile obtenu par additivité vectorielle des moments de groupe est alors 4,25 D, valeur en excellent accord avec la valeur expérimentale.

On obtiendrait la même composante que précédemment pour le groupement NO_2 suivant l'axe 1-4 dans les cas suivants :

. Pour une rotation du cycle : mais cette hypothèse est, comme nous l'avons vue, à rejeter,

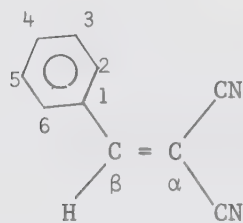
. Pour un cycle immobile, le groupement NO_2 étant fixé en 3 pour une partie des molécules, en 5 pour les autres, mais on ne pourrait expliquer l'équivalence observée en RMN pour les protons ortho et pour les protons méta.

La valeur du moment dipolaire expérimental de l' α -cyanométanitrocinnamionitrile correspond donc à l'existence de deux conformations pour le cycle.

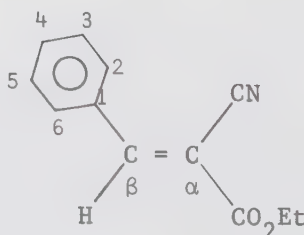
De plus, connaissant les moments expérimentaux de l' α -cyanocinnamionitrile 5,44 D et de son dérivé métanitré, 4,17 D, la direction et le moment de la résultante du groupement NO_2 2,07 D, en supposant l'existence de deux conformations pour le phényle, il est facile de déterminer la direction du moment de l' α -cyanocinnamionitrile : elle fait un angle de -3° avec l'axe de la double liaison éthylénique, résultat qui correspond tout à fait à celui déterminé précédemment (-2°).

Des résultats identiques sont obtenus à partir du moment de l' α -cyanométanitrocinnamate d'éthyle.

2.3.2 ——— Etude de l' α -cyanocinnamionitrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle



α -cyanocinnamionitrile
(composé 6)



α -cyanocinnamate d'éthyle
(composé 28)

Il est important d'analyser avec soin le moment dipolaire des composés 6 et 28, les plus simples des deux séries étudiées. Ceci afin de mettre en valeur la conjugaison dans ces molécules et de vérifier si la conformation de l'ester donnée au chapitre 1 est compatible avec le moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle, mais aussi parce que les résultats les concernant serviront pour l'étude des autres composés des deux séries.

2.3.2.1 ——— α -cyanocinnamotrile

La comparaison des moments calculé vectoriellement 3,65 D et mesuré 5,44 D, met en évidence l'importance de l'effet mésomère dans l' α -cyanocinnamotrile.

Au premier chapitre, nous avons exclu la possibilité de rotation du cycle en invoquant la conjugaison dans ces molécules ; ce qui se trouve bien vérifié ici : la conjugaison importante dans l' α -cyanocinnamotrile implique une structure aussi plane que possible.

Notre but n'étant pas de déterminer de façon précise le moment π de la molécule nous n'en donnerons qu'une valeur approximative obtenue en décomposant son moment expérimental : il peut être considéré comme la somme du moment π , du moment du styrolène et de deux nitriles 3,5 D, pris suivant la géométrie déterminée par AUVRAY ^[16], à 54° et -60° de l'axe de la double liaison, d'où la valeur de ce moment π^* : 1,5 D à -1° de cet axe (figure 6) ; cette valeur élevée est due au caractère donneur d'électrons du phényle et attracteur d'électrons des groupements nitriles.

REMARQUE — Ce moment π peut être considéré comme la somme de deux contributions dues aux groupements $(\phi)(H)C=C(CN)$. En admettant que ces deux contributions au moment π sont dirigées suivant C-CN, elles valent 1,44 D (54°) et 1,31 D (-60°).

L'exaltation observée pour le moment de ce composé, et surtout sa direction et celle du moment π très voisines de l'axe de la double liaison permettent de penser que la conjugaison entre le cycle, la double liaison et le groupement nitrile est aussi importante pour le groupement nitrile

* Le vecteur que nous appelons moment π est en fait le moment π non séparé des effets induits par effet de champ, difficiles à déterminer mais certainement faibles par rapport au moment π lui-même.

en cis qu'en trans, résultat en accord avec le fait qu'en I.R. on n'observe qu'une bande de vibration $C\equiv N$.

Le moment expérimental peut donc être décomposé en deux vecteurs dirigés suivant les deux groupements nitriles de grandeur 5 D, figure 6. On peut aussi dire que le moment du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$ est de 5 D, CN étant en cis ou en trans ; ce moment est utile à connaître pour les dinitriles pour lesquels $R^2=H$ est substitué et pour les esters nitriles.

— Conclusion

La valeur élevée du moment dipolaire expérimental de l' α -cyanocinnamitrile 5,44 D comparée à la valeur calculée, par additivité vectorielle des moments de groupes 3,65 D, met en évidence l'importance de la conjugaison dans ce composé. La direction de ce moment, obtenue à partir de celui de l' α -cyanométanitrocinnamitrile, et qui permet d'obtenir approximativement la direction et la grandeur du moment π , montre que la conjugaison entre le cycle, la double liaison et le groupement nitrile est aussi importante pour ce groupement qu'il soit en cis ou en trans du cycle. Le moment du groupement de $(\phi)(H)C=C(CN)$ serait donc de 5 D, CN étant en cis ou en trans, valeur utile pour l'étude des esters.

2.3.2.2 — α -cyanocinnamate d'éthyle E et son dérivé méthanitré

— *Moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E par additivité vectorielle des moments de groupes*

Si nous admettons que la conjugaison entre le cycle, la double liaison et le nitrile en cis du cycle est la même que dans l' α -cyanocinnamitrile, le moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E peut être considéré comme la somme vectorielle du moment du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$ déterminé au paragraphe précédent 5 D, 54° et du moment du groupement ester dont la grandeur et la direction sont pris suivant SMYTH ^[52].

Cet auteur admet d'une part, comme c'est généralement le cas, que les deux groupements R et R' de l'ester $R-CO_2R'$ sont en position anti par rapport à la liaison C-O, d'autre part que le plan C-O-R' fait un angle de $30^\circ \pm 10^\circ$ avec le plan de $R-CO_2$. A partir des angles et moments de liaison indiqués par SMYTH, on obtient pour le moment du groupement

$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ un vecteur de 1,54 D faisant un angle de 20° avec le plan de R-CO_2 . Il peut être décomposé en deux vecteurs, l'un de 1,44 D dans le plan R-CO_2 et à 10° de la liaison C=O (figure 7), l'autre de 0,52 D perpendiculaire à ce plan.

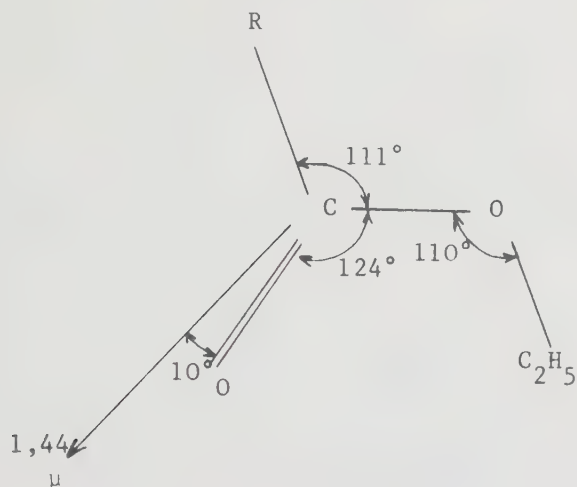


Figure 7

Nous savons que la conjugaison implique une structure aussi plane que possible. En ne tenant pas compte des résultats du chapitre 1, relatifs à la conformation de l'ester, nous pouvons alors envisager pour celle-ci les deux positions s-cis et s-trans que nous désignons respectivement par A et B (figure 8).

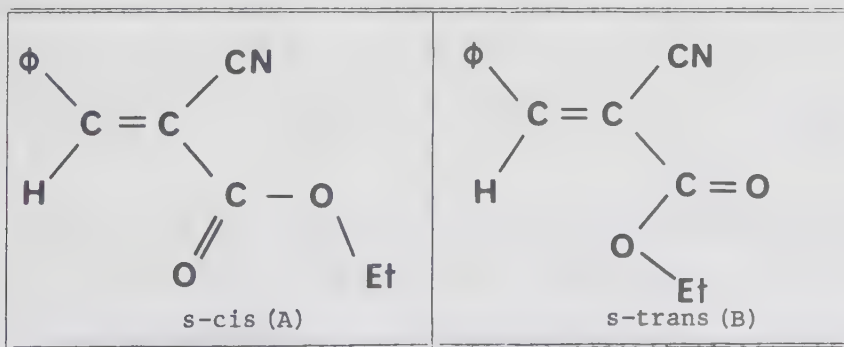


Figure 8

La somme vectorielle des moments de groupes conduit aux résultats suivants pour l' α -cyanocinnamate d'éthyle E :

— sans la composante de l'ester perpendiculaire au plan de la molécule (figure 9) :

Angle formé par μ_A (ou μ_B) et l'axe de la double liaison

$$\text{s-cis} \quad \mu_A = 3,55 \text{ D} \quad 53^\circ$$

$$\text{s-trans} \quad \mu_B = 6,05 \text{ D} \quad 43^\circ$$

— en ajoutant la composante de l'ester perpendiculaire au plan de la molécule :

Angle formé par μ_A (ou μ_B) et μ_{TA} (ou μ_{TB})

$$\text{s-cis} \quad \mu_{TA} = 3,6 \text{ D} \quad 9^\circ$$

$$\text{s-trans} \quad \mu_{TB} = 6,07 \text{ D} \quad 5^\circ$$

Les vecteurs μ_{TA} et μ_{TB} ne sont pas représentés sur la figure 9.

Direction du moment expérimental

Comparons les deux vecteurs ainsi obtenus pour le moment de l' α -cyano-cinnamate d'éthyle E au moment expérimental $\mu_{T \text{ exp}}$: sa grandeur est de 3,05 D ; comme nous l'avons fait pour l' α -cyanocinnamionitrile, sa direction peut être déterminée, à partir du moment de son dérivé méthanitré, 3,77 D en supposant également les deux conformations du cycle ; d'où le résultat suivant : l'angle formé par l'axe 1-4 du cycle et la direction du moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E est de 88° . Mais ce vecteur ne devrait pas être dans le plan de la molécule puisque celui du groupement ester ne l'est pas. Décomposons-le en deux vecteurs :

- l'un perpendiculaire au plan de la molécule que nous prenons égal à 0,5 D, composante correspondante du groupement ester,

- l'autre dans le plan de la molécule, que nous appelons μ_{exp} : sa grandeur est 3 D et sa direction fait un angle de 48° avec l'axe de la double liaison (figure 9).

Etant donné que les vecteurs μ_A et μ_{TA} d'une part, μ_B et μ_{TB} d'autre part et enfin μ_{exp} et $\mu_{T \text{ exp}}$ ont des grandeurs très voisines et que l'angle qu'ils forment est petit nous discuterons les résultats à partir de

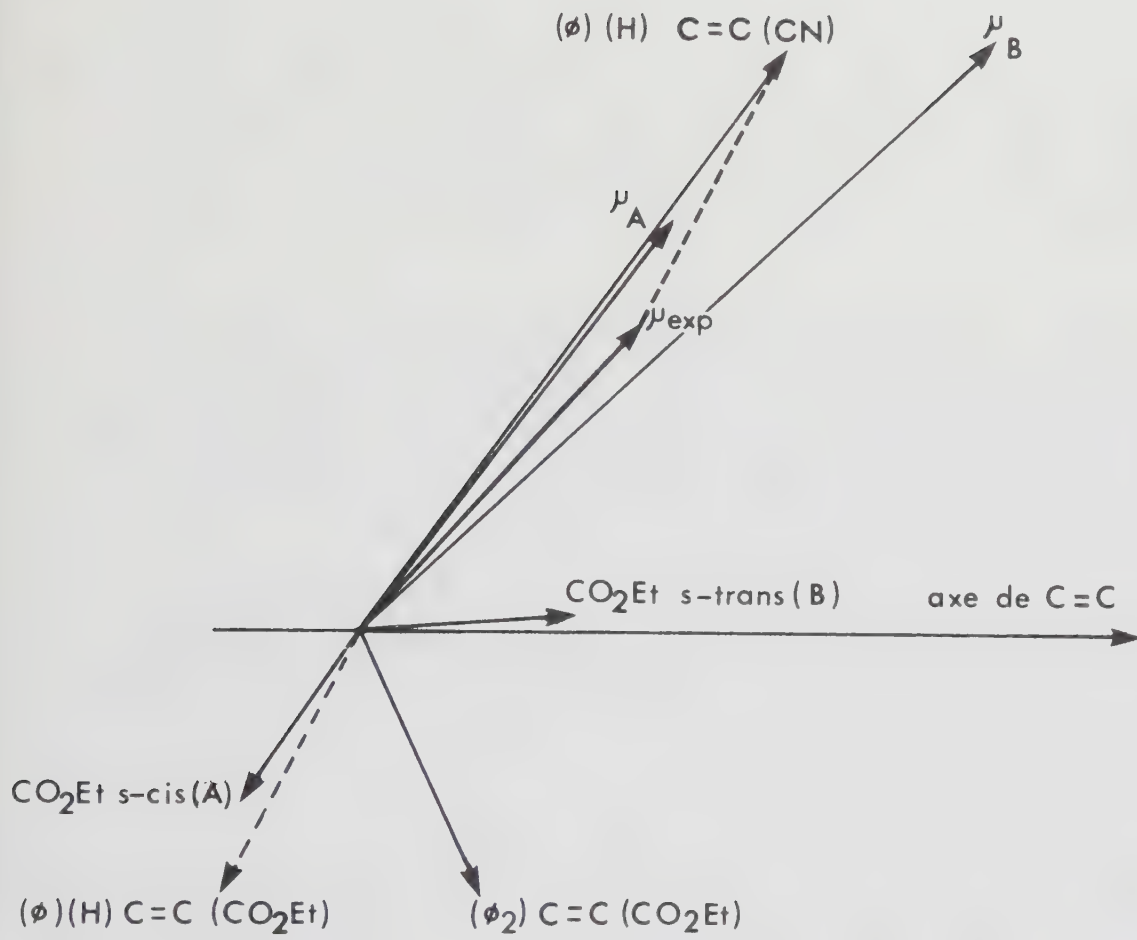


Figure 9

μ_A , μ_B et μ_{exp} ce qui ne les modifie pas mais en facilite la présentation.

— COMPARAISON DU MOMENT CALCULÉ ET DU MOMENT EXPERIMENTAL : conformation du groupement ester.

Le moment expérimental (3D - 48°) est beaucoup plus proche de μ_A (3,5 D - 53°) que de μ_B (6 D - 43°) (figure 9) ; ce qui confirme le résultat obtenu au chapitre 1 : la conformation de l'ester dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E serait s-cis.

On peut admettre que ce moment expérimental est la somme des moments des groupes $(\phi)(H)C=C(CN)$ et $\phi(H)C=C(CO_2Et)$ dont on peut ainsi, pour ce dernier, déterminer grandeur et direction : 2 D, 117°. Cette direction est très voisine de celle de l'ester A et ne correspond pas du tout à l'ester B.

REMARQUE — Dans la construction vectorielle de μ_A et μ_B nous avons pris comme moment de groupe de l'ester les valeurs indiquées par SMYTH. D'autres auteurs donnent des valeurs un peu différentes. Cependant, dans tous les cas μ_A correspond à μ_{exp} et μ_B en est très différent : ainsi en utilisant les données de BESSERRE [70], ester plan de grandeur 1,75 D à 71° de l'axe R-C, on obtient $\mu_A = 3,25 \text{ D} - 56^\circ$ et $\mu_B = 6,4 \text{ D} - 42^\circ$.

Les valeurs théoriques du moment obtenues par la méthode INDO sont respectivement 1,89 et 5,80 D pour les conformations s-cis et s-trans. La comparaison avec le moment expérimental 3,05 D est également en faveur d'une conformation s-cis.

== Conjugaison dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E.

Une valeur approximative du moment π de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E peut être obtenue en le considérant, comme nous l'avons déjà fait pour l' α -cyanocinnamonitrile, comme la différence vectorielle entre le moment expérimental (3 D, 48°) et le moment calculé (2,07 D, 51°) par additivité des moments de groupes (styrolène 0,12 D, -40°, groupement nitrile 3,5 D 54° et groupement ester 1,44 D, -125°5*). Le moment π ainsi obtenu fait un angle de 42° avec l'axe de la double liaison éthylénique, sa grandeur est 0,94 D (figure 10). Il devrait être la somme de deux contributions :

* Nous ne tenons pas compte, pour le moment calculé et le moment expérimental, de la composante perpendiculaire au plan.

- l'une due au moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CO_2Et)$,
- l'autre due au moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$.

1°) - Moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CO_2Et)$

La différence vectorielle entre le moment expérimental du groupement $(\phi)(H)C=C(CO_2Et)$, 2 D, -117° et son moment calculé 1,44 D, $-125^\circ 5$ peut être attribuée à son moment π (figures 9 et 11) : il forme un angle de -106° avec l'axe de la double liaison éthylénique et sa grandeur est de 0,55 D. Ce moment π n'est donc que très légèrement supérieur à sa valeur dans les esters aliphatiques qui est de 0,4 D [71]. Ce qui est en accord avec les valeurs voisines obtenues généralement pour le moment des esters aliphatiques et aromatiques. (LUMBROSO [71] explique ce résultat, dans une molécule ϕCO_2R , par l'effet de compétition des groupements $\phi-C=O$ et $-O-C=O$).

2°) - Moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$

La différence vectorielle (figure 11) entre le moment π de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E 0,94 D, 42° et le moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CO_2Et)$ 0,55 D, -106° donne le moment π du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$ dans cette molécule : 1,44 D, 54° .

La contribution du groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$ au moment π est donc la même dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E que dans l' α -cyanocinnamionitrile. Nous avons en effet obtenu pour celle-ci 1,44 D, 54° , § 2.3.2.1.

== Conformations du phényle. Moment de l' α -cyanométanitrocinnamate d'éthyle

Pour vérifier que la conformation de l'ester dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle est s-cis nous avons utilisé la direction du moment de son dérivé méta.

Inversement, si on suppose la conformation s-cis, on peut dire, comme nous l'avons fait pour l' α -cyanocinnamionitrile (2.3.2) que le moment de l' α -cyanométanitrocinnamate d'éthyle est compatible avec l'existence de deux conformations pour le cycle. Le moment ainsi calculé est alors que le moment expérimental est 3,77 D.

Le cycle étant immobile et NO_2 fixe pour toutes les molécules en 3 ou en 5, il donne un moment respectivement de 6,7 et 2,3 D.

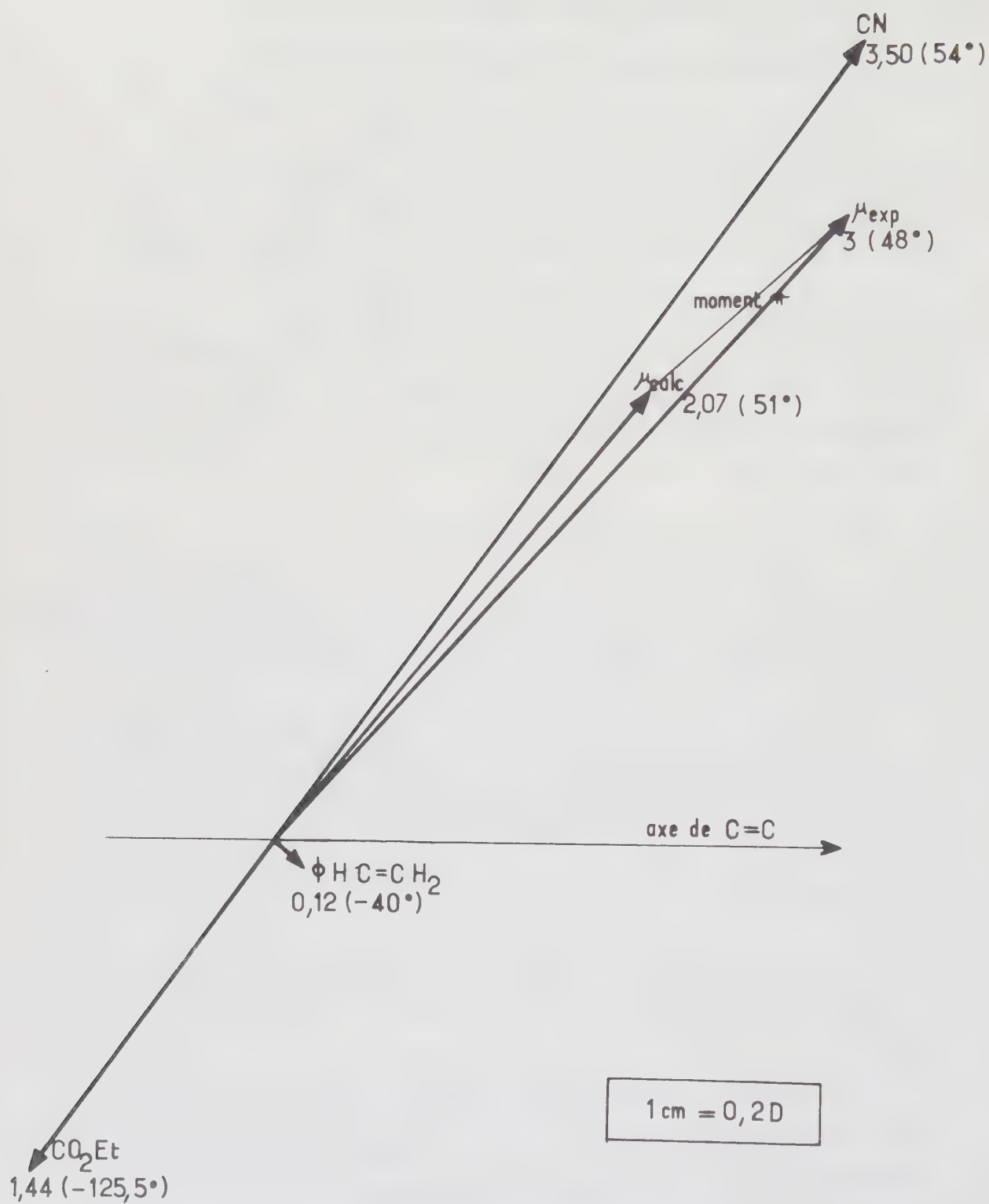


Figure 10

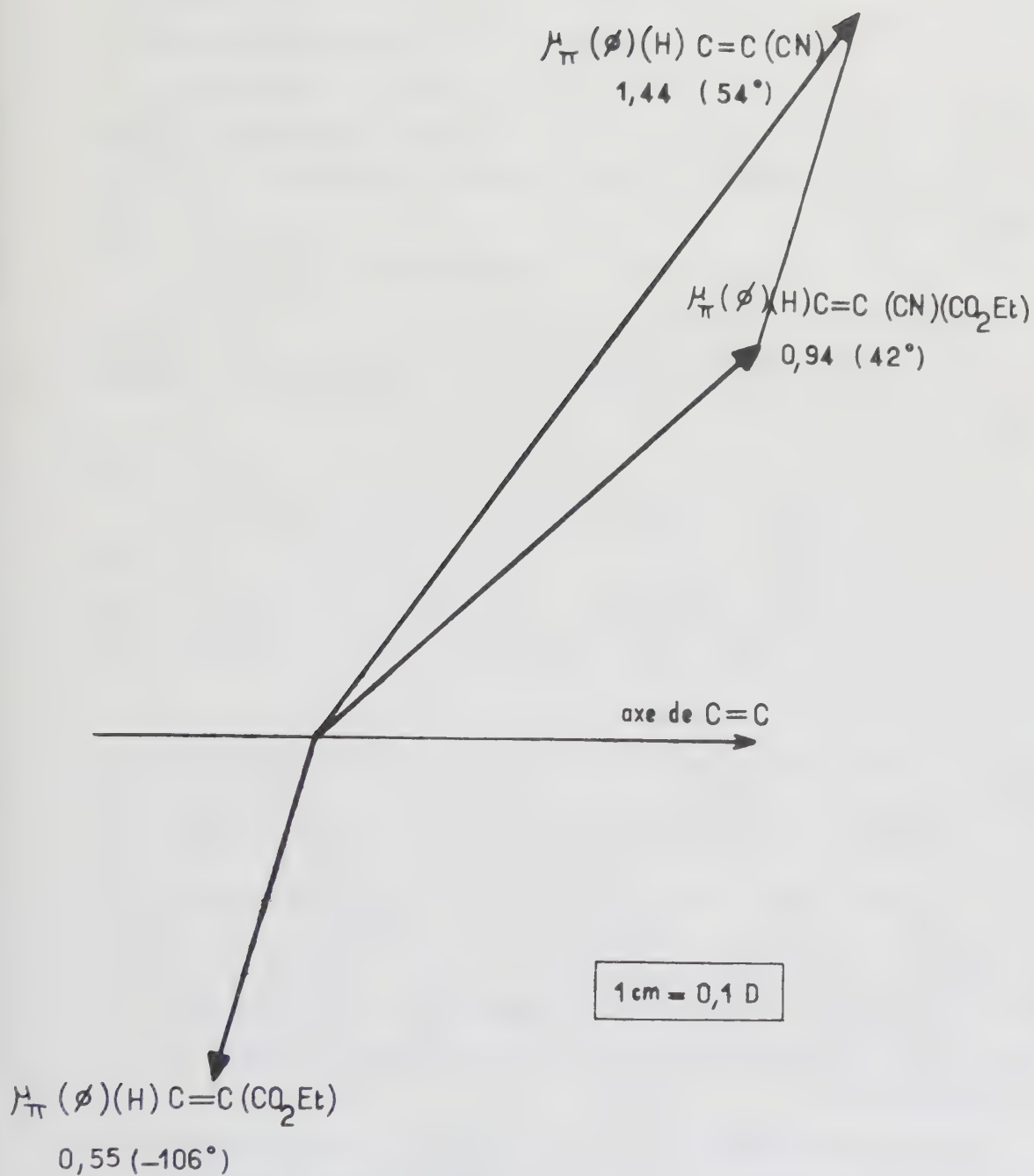


Figure 11

— Conclusion

La direction "expérimentale" du moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E est obtenue à partir du moment de son dérivé méthanitré. Elle est utile à connaître pour l'étude des moments des autres composés de cette série. En outre, la comparaison de cette direction avec celles déduites par additivité des moments de groupes pour les deux conformations possibles de l'ester, s-cis et s-trans, permet de conclure à l'existence dans ce composé d'une conformation s-cis en accord avec les résultats de RMN. La comparaison des moments théoriques et du moment expérimental conduit au même résultat.

L'étude de la conjugaison dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E montre que dans le groupement $(\phi)HC=C(CO_2Et)$ elle est à peine supérieure à sa valeur dans les esters aliphatiques ; la conjugaison dans le groupement $\phi HC-CCN$ est identique à celle observée pour ce groupement dans l' α -cyanocinnamionitrile.

2.3.3 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution sur le cycle

2.3.3.1 ——— Substitution en para

== Généralités

Les composés étudiés peuvent être considérés comme des dérivés disubstitués du benzène $X-\text{C}_6\text{H}_4-Y$; X est un substituant axial ou angulaire Y est le substituant angulaire $H(C)=C(CN)_2$ ou $H(C)=C(CN)CO_2Et$.

Pour chaque composé, nous calculerons d'une part la différence $\Delta\mu$ entre le moment mesuré et le moment calculé par additivité vectorielle des moments de groupes XC_6H_5 et YC_6H_5 , d'autre part le moment d'interaction ΔM c'est-à-dire le moment dirigé suivant l'axe de substitution 1-4 du cycle, qu'il faut ajouter à la valeur calculée pour retrouver la valeur expérimentale.

Si X est un substituant angulaire, le moment de la molécule Xc_6H_5 forme un certain angle avec l'axe de substitution du cycle. Tel est le cas de OH, OCH_3 , NH_2 et $N(CH_3)$ (Tableau 23).

Le moment calculé vectoriellement μ_{cal} pour XC_6H_4Y dépend évidemment de la position de ce substituant X par rapport au cycle. Avant d'interpréter les résultats obtenus, examinons les conformations possibles pour ces substituants dans les molécules étudiées.

== Substituants angulaires OH - OCH₃

Une condition importante de la mésomérie est la planéité du système conjugué. La barrière de rotation du substituant est égale à l'énergie de conjugaison cycle-substituant. Pour le phénol et l'anisol, cette énergie de résonance de l'ordre de 3 à 4 kcal [72] est suffisante pour empêcher la rotation du dipôle O-R. Précisons de plus que :

1°) - D'une part cette énergie ne permet pas de stabiliser complètement le dipôle dans le plan du cycle : OH et OCH₃ effectuent des oscillations restreintes, de l'ordre de 15 à 20°, autour de l'axe C_{arom}-O sous l'action de l'énergie thermique et du champ local, oscillations trop faibles pour modifier la conjugaison et le moment dipolaire [73].

2°) - D'autre part, pour l'anisol, la position d'équilibre ne serait pas dans le plan du cycle mais formerait avec celui-ci un angle de 19° [74] dû à un léger empêchement stérique entre le groupe méthoxy et l'hydrogène en ortho sur le phényle. Nous reviendrons ultérieurement, § 2.3.5. sur la possibilité d'un tel écart ; nous supposons d'abord la planéité.

Si, pour les molécules étudiées, le cycle était figé, le dipôle O-R aurait deux conformations possibles : par exemple (figure 12) pour les esters nitriles trans, O-CH₃ serait en cis ou en trans du groupement nitrile, le moment du groupement OCH₃C₆H₄ étant alors μ_c ou μ_t .

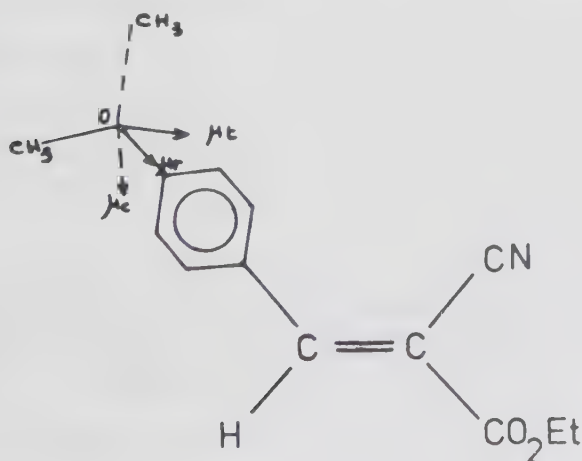


Figure 12

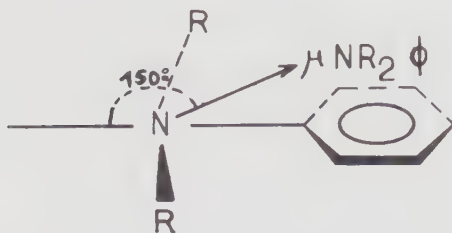
En fait, nous avons supposé, chapitre 1, l'existence de plusieurs conformations du cycle. Pour chacune d'elles, le dipôle OR, est comme nous l'avons vu précédemment, approximativement dans le plan du cycle. Le moment du groupement OCH₃ se décompose en deux vecteurs, l'un μ_r dirigé suivant l'axe de substitution 1-4 du cycle, l'autre qui lui est

perpendiculaire et qui s'annule pour l'ensemble des conformations.

REMARQUE — S'il y avait rotation du dipôle OR le moment de C_6H_5OR serait également μ_r .

== *Substituants angulaires* $NH_2 - N(CH_3)_2$

Dans l'aniline et la diméthyl-N aniline, l'atome d'azote est hybridé sp^3 ; les trois liaisons issues de cet atome sont dirigées suivant les arêtes d'une pyramide sensiblement tétraédrique ($109^\circ 5'$). Le segment R-R est parallèle au plan du phényle $|^{75}| |^{76}|$



L'énergie de résonance serait 3,5 kcal/mole $|^{75}|$ pour l'aniline et 4 à 5 kcal/mole pour la diméthyl-N aniline $|^{76}|$. Elle serait plus grande si l'atome d'azote était hybridé sp^2 , mais ce gain d'énergie serait inférieur à l'énergie requise pour rendre coplanaires les trois liaisons. Le fait que dans ces molécules l'azote soit hybridé sp^3 est donc à rattacher à leur faible énergie de résonance $|^{76}|$.

De la configuration des molécules ϕNR_2 , il résulte que le vecteur moment dipolaire est dans le plan perpendiculaire au cycle suivant l'axe $N-C_{arom.}$ (figure 13). Ce vecteur se décompose en deux composantes : l'une dirigée suivant l'axe $N-C_{arom.}$, l'autre qui lui est perpendiculaire et qui s'annule pour l'ensemble des conformations.

== *Résultats*

Les résultats figurent dans les Tableaux 24 et 25.

Nous avons déjà dit que les moments calculés par la méthode INDO sont inférieurs aux valeurs expérimentales, mais que les deux séries de résultats suivent le même ordre (figure 14).

Les résultats expérimentaux sont comparés aux moments calculés en faisant la somme vectorielle des moments de groupes XC_6H_5 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$ (Tableaux 23, 24, 25) pour lesquels nous avons pris les valeurs expérimentales, soit les valeurs indiquées par SMITH ^[53] pour les dérivés du benzène XC_6H_5 (Tableau 23), les valeurs que nous avons mesurées pour C_6H_5 : 5,44 D pour l' α -cyanocinnamitrile et 3,05 D pour l' α -cyanocinnamate d'éthyle E respectivement à -3 et 48° de l'axe de la liaison éthylénique (figures 6 et 9).

REMARQUE — Pour $\text{X}=\text{OH}$ et OCH_3 le moment de la molécule est calculé pour les trois valeurs possibles du moment de XC_6H_5 , μ_r , μ_c et μ_t (figure 12).

Pour chaque composé nous avons calculé, d'une part la différence $\Delta\mu$ entre le moment mesuré et le moment calculé, d'autre part le moment d'interaction ΔM c'est-à-dire le moment dirigé suivant l'axe de substitution 1-4 du cycle, qu'il faut ajouter à la valeur calculée pour retrouver la valeur expérimentale. Le moment d'interaction est positif dans le sens de X vers Y.

A — Dinitriles (Tableau 24)

La comparaison des moments dipolaires mesurés et calculés vectoriellement montre que l'écart à l'additivité $\Delta\mu$ est important, excepté dans le cas des halogènes.

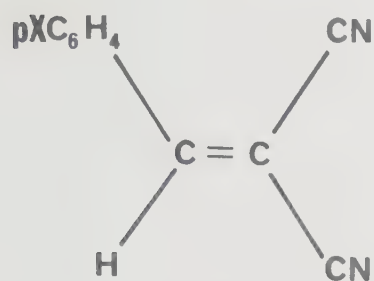
Nous avons vu précédemment § Généralités, que dans l' α -cyanocinnamitrile le substituant Y, $(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$, a un effet mésomère $-M$. Sa grandeur, ou plus exactement celle de son moment π , est de 1,5 D et sa direction est sensiblement celle de la liaison éthylénique.

Dans le Tableau 23 figure le moment mésomère de dérivés monosubstitués du benzène XC_6H_5 . Ce moment dirigé suivant l'axe substituant - phényle est compté positivement du substituant vers le phényle.

X	NO ₂	Cl	F	Br	CH ₃	OCH ₃	OH	NH ₂	N(CH ₃) ₂
$\mu_{\text{mesuré}}$	4,01	1,58	1,48	1,56	0,37	1,30	1,45	1,53	1,58
θ	180°	180°	180°	180°	0°	76° ⁷⁷	76° ⁷⁷	48°	30° ⁷⁸
$\mu_{\text{mésomère}}$	-0,76 ⁷⁸	0,59 ⁷⁹	Négligeable ⁸⁰	0,69 ⁷⁹	Faible ⁷⁶	0,8 ⁸¹	0,8 ⁸¹	1,67 ⁸²	2,06 ⁸²

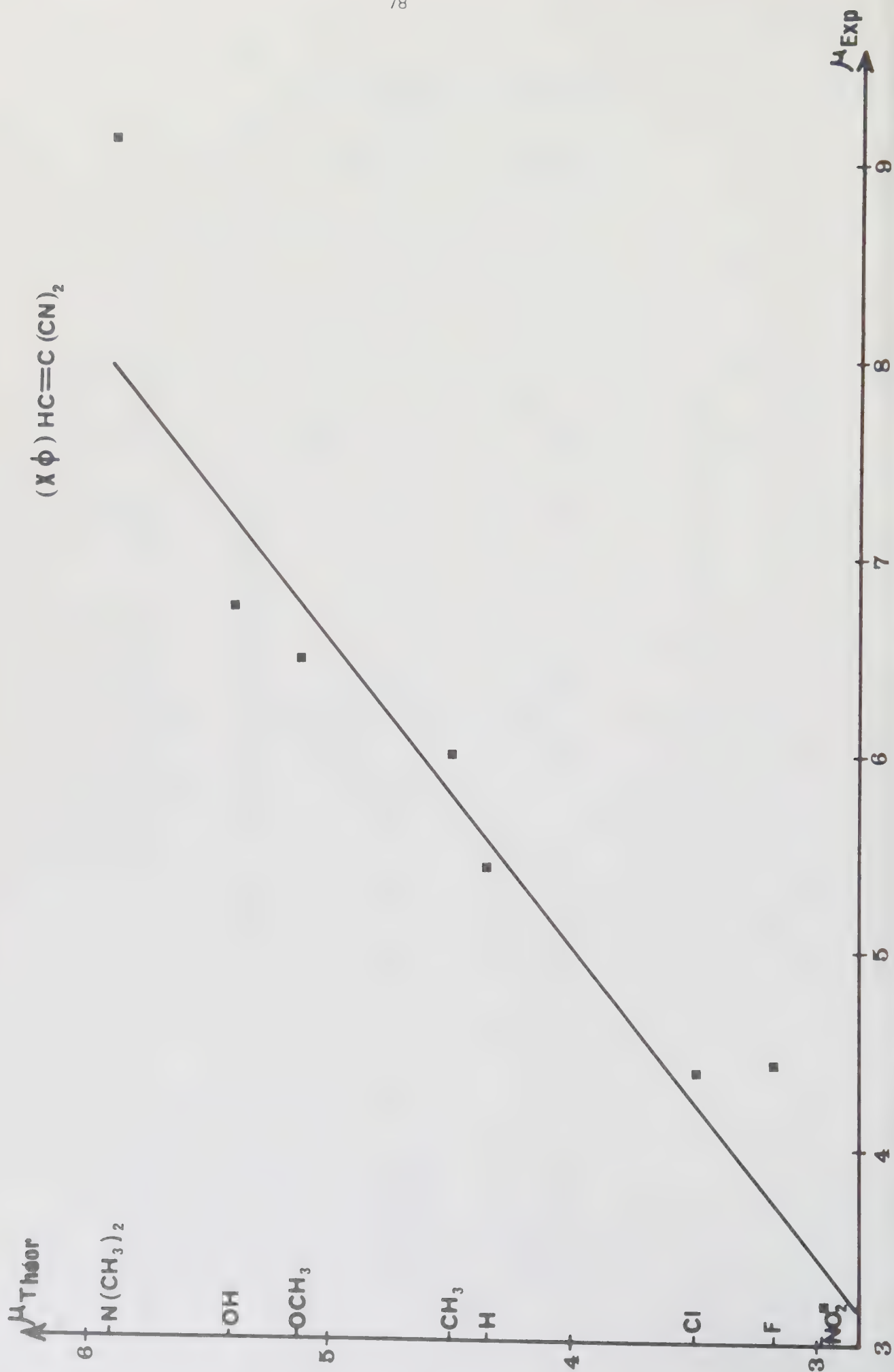
Moments dipolaires et moments mésomères dans les dérivés monosubstitués du benzène XC_6H_5
 θ est l'angle formé par la direction du moment de la molécule et l'axe substituant - carbone aromatique.
Les valeurs de μ et θ dont on ne précise pas la référence sont celles de SMITH ^{|53|}.

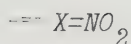
MOMENTS DIPOLAIRES DES DINITRILES



X	N°	μ_{exp}	μ_{cal} (INDO)	μ_{cal} (vect)	$\Delta\mu$	ΔM
H	6	5,44	4,35		0	0
F	11	4,43	3,18	4,55	-0,12	-0,26
Cl	12	4,39	3,50	4,51	-0,12	-0,25
Br	13	4,58		4,52	0,06	0,13
CH ₃	14	6,03	4,50	5,72	0,31	0,42
OCH ₃	15	6,50	μ_t 5,12	μ_c 4,85	1,65	1,90
				μ_t 6,60	-0,10	-0,17
				μ_r 5,65	0,85	1,13
OH	16	6,78	μ_t 5,40	μ_c 4,80	1,98	2,21
				μ_t 6,74	0,04	0,07
				μ_r 5,67	1,11	1,45
N(CH ₃) ₂	17	9,16	5,90	6,46	2,70	3,16
NO ₂	18	3,19	2,97	3,99	-0,80	

Figure 14





Le moment expérimental de 1' α -cyanoparanitrocinnamitrile 3,19 D est nettement plus faible que le moment calculé 3,99 D. X et Y sont ici des substituants à effet mésomère de même signe. Nous savons, § 2.1.4, que dans ce cas, les substituants réduisent mutuellement leur effet mésomère. Les moments mésomères des groupes XC_6H_4 et C_6H_4Y semblent même s'annuler puisque le moment expérimental de la molécule, 3,19 D, correspond à la somme vectorielle des moments des groupes CN et NO_2 en prenant pour ceux-ci leur valeur dans les composés aliphatiques soit respectivement 3,50 et 3,15 D ^[52].

REMARQUE — Le moment expérimental de 1' α -cyanoparanitrocinnamitrile étant très inférieur à son moment calculé il n'est pas possible de déterminer le moment d'interaction pour cette molécule.



X et Y sont ici des substituants à effet mésomère de signes contraires. Dans ce cas l'interaction entre les substituants renforce leur moment mésomère et à cette interaction peut s'ajouter un effet valenciel, § 2.1.4.

Le moment dipolaire expérimental devrait donc être supérieur au moment calculé, et la différence entre ces moments $\Delta\mu$, comme le moment d'interaction ΔM , devrait augmenter avec le moment mésomère du substituant X.

Le moment mésomère du toluène est petit. Le substituant CH_3 perturbe peu le noyau aromatique, ce qui explique que les valeurs de $\Delta\mu$ et ΔM de 1' α -cyanoparaméthylcinnamitrile soient relativement faibles.

Rappelons que pour les deux substituants OH et OCH_3 nous avons fait le calcul du moment dipolaire de la molécule pour trois cas (figure 12) : μ_r , qui correspond à l'existence de plusieurs conformations pour le phényle suivant les conclusions du chapitre 1, le substituant X étant pour chacune d'elles dans le plan du phényle, μ_c et μ_t qui correspondent à un cycle figé.

Les moments mésomères du phénol et de l'anisol sont de l'ordre de 0,8 D. Dans 1' α -cyanoparahydroxycinnamitrile 16 et 1' α -cyanoparaméthoxycinnamitrile 15 il doit s'ajouter à l'interaction des moments mésomères un effet valenciel et le moment expérimental doit être nettement plus élevé que le moment calculé.

Le calcul μ_r va bien dans ce sens : $\Delta\mu$ et ΔM valent respectivement 0,85 et 1,13 D pour $X=\text{OCH}_3$, 1,11 et 1,45 D pour $X=\text{OH}$.

A première vue le calcul μ_c convient également. Mais nous avons vu qu'il existe une relation entre le moment mésomère de X et le moment d'interaction de la molécule. Si l'on considère les moments mésomères de XC_6H_5 pour OH, OCH_3 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et les valeurs des ΔM des composés 15, 16 et 17, il semble que les moments d'interaction correspondant au calcul μ_c , 1,90, 2,21 et 3,16 D, soient trop élevés.

Le calcul μ_t est incompatible avec un grand moment d'interaction puisque dans ce cas les moments mesuré et calculé sont voisins.

La valeur particulièrement élevée du moment de l' α -cyanoparadiméthylaminocinnamitrile 17, 9,16 D indique un important moment d'interaction de type valenciel. L'énergie de résonance de cette molécule devrait être importante.

$\text{---} X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Les valeurs faibles de $\Delta\mu$ et ΔM obtenues pour ces molécules correspondent au moment mésomère négligeable du fluorobenzène ^[80] et au fait que dans le chlorobenzène et le bromobenzène, l'effet inductif $-I$ des atomes de chlore et de brome s'oppose à leur effet $+M$ ^[83].

Cette étude montre que les effets des substituants sont grands et conduisent à une polarisation exaltée de la molécule.

Il est intéressant de noter que le moment d'interaction varie dans le même sens que le déplacement chimique du proton vinylique (figure 15).

Remarquons que pour les substituants OH et OCH_3 seules les valeurs du moment d'interaction relatives au calcul μ_r sont sur cette droite, ce qui exclut l'hypothèse d'un cycle figé à laquelle correspondent les calculs μ_c et μ_t .

Le calcul théorique ne peut être fait que pour une structure figée. Les valeurs obtenues pour $X=\text{OH}$ et OCH_3 pour les dinitriles et esters nitriles correspondent à la conformation μ_t .

L'angle formé par la direction du moment de l' α -cyanocinnamate d'éthyle et l'axe de substitution 1-4 du phényle étant plus élevé que l'angle correspondant de l' α -cyanocinnamitrile (48° au lieu de 3°) les valeurs des moments d'interaction ΔM sont ici plus éloignées de $\Delta\mu$ que pour les dinitriles.

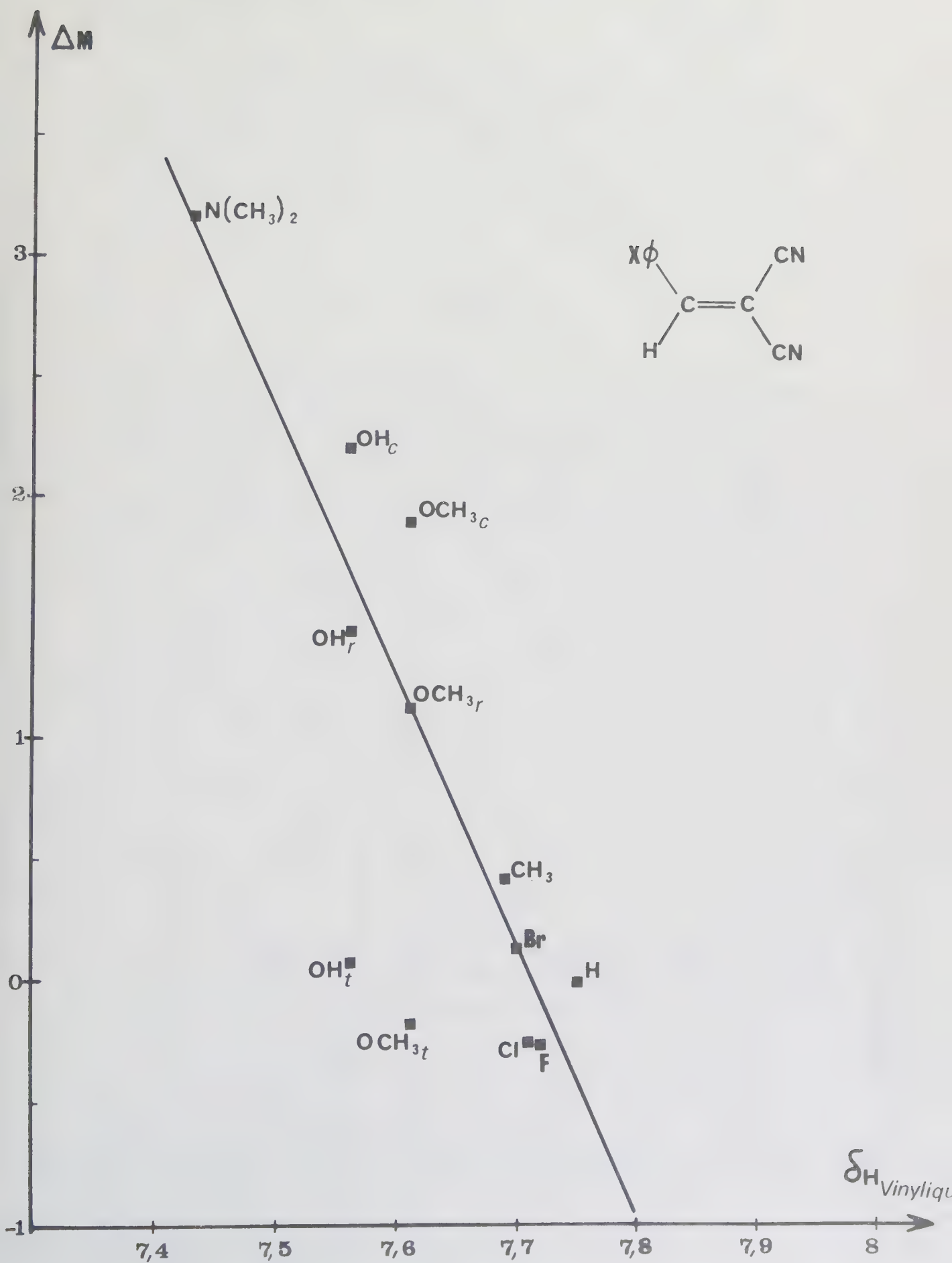
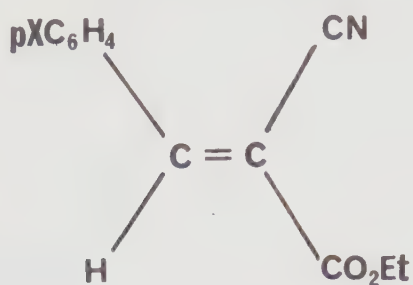


Figure 15

MOMENTS DIPOLAIRES DES ESTERS NITRILES TRANS



X	N°	μ_{exp}	μ_{cal} (INDO)	μ_{cal} (vect)	$\Delta\mu$	ΔM
H	28	3,05	1,89		0	0
F	32	3,13	1,88	3,58	-0,45	1,10
Cl	33	3,07		3,63	-0,56	1,45
Br	34	3,12		3,62	-0,50	1,22
CH ₃	35	3,26	2,05	3,02	0,24	1,26
OCH ₃	36	3,65		μ_{C} 1,77	1,88	3,3
				μ_{t} 4,29	-0,64	
				μ_{r} 3,02	0,63	2,16
OH	37	3,81	μ_{t} 3,26	μ_{C} 1,62	2,19	3,52
				μ_{t} 4,44	-0,63	
				μ_{r} 3,02	0,79	2,38
N(CH ₃) ₂	38	5,61		3,16	2,45	3,78
NO ₂	39	4,74		5,37	-0,63	0,78

Mais la variation de $\Delta\mu$ et ΔM avec la substitution est la même que pour ceux-ci et toutes les conclusions données précédemment restent valables.

Notons cependant que dans le cas des halogènes $\Delta\mu$ et ΔM sont nettement plus élevés que pour les dinitriles mais ces valeurs correspondent au déplacement chimique du proton vinylique de ces composés puisque la variation ΔM en fonction de δ est comme pour les dinitriles linéaire (figure 16). (Comme pour ceux-ci le point correspondant au substituant NO_2 n'est pas sur la courbe).

2.3.3.2 — Substitution en ortho et méta

Nous avons déjà dit et vérifié que le moment dipolaire des dérivés du benzène disubstitués en méta étaient additifs. Les dérivés disubstitués en ortho sont difficiles à analyser en raison de la multiplicité des effets.

Notons que le moment expérimental est assez éloigné du moment calculé en supposant l'existence de plusieurs conformations pour le cycle

	dinitriles	esters nitriles
μ_{exp}	6,00	3,70
μ_{cal}	6,93	

2.3.4 — Variation du moment dipolaire avec la substitution en R^2

26

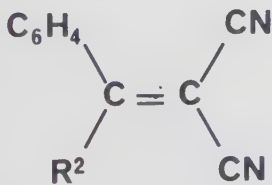
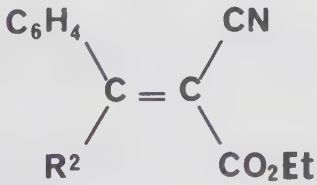
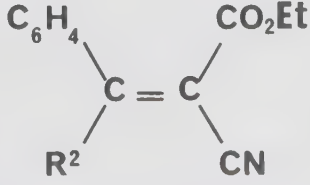
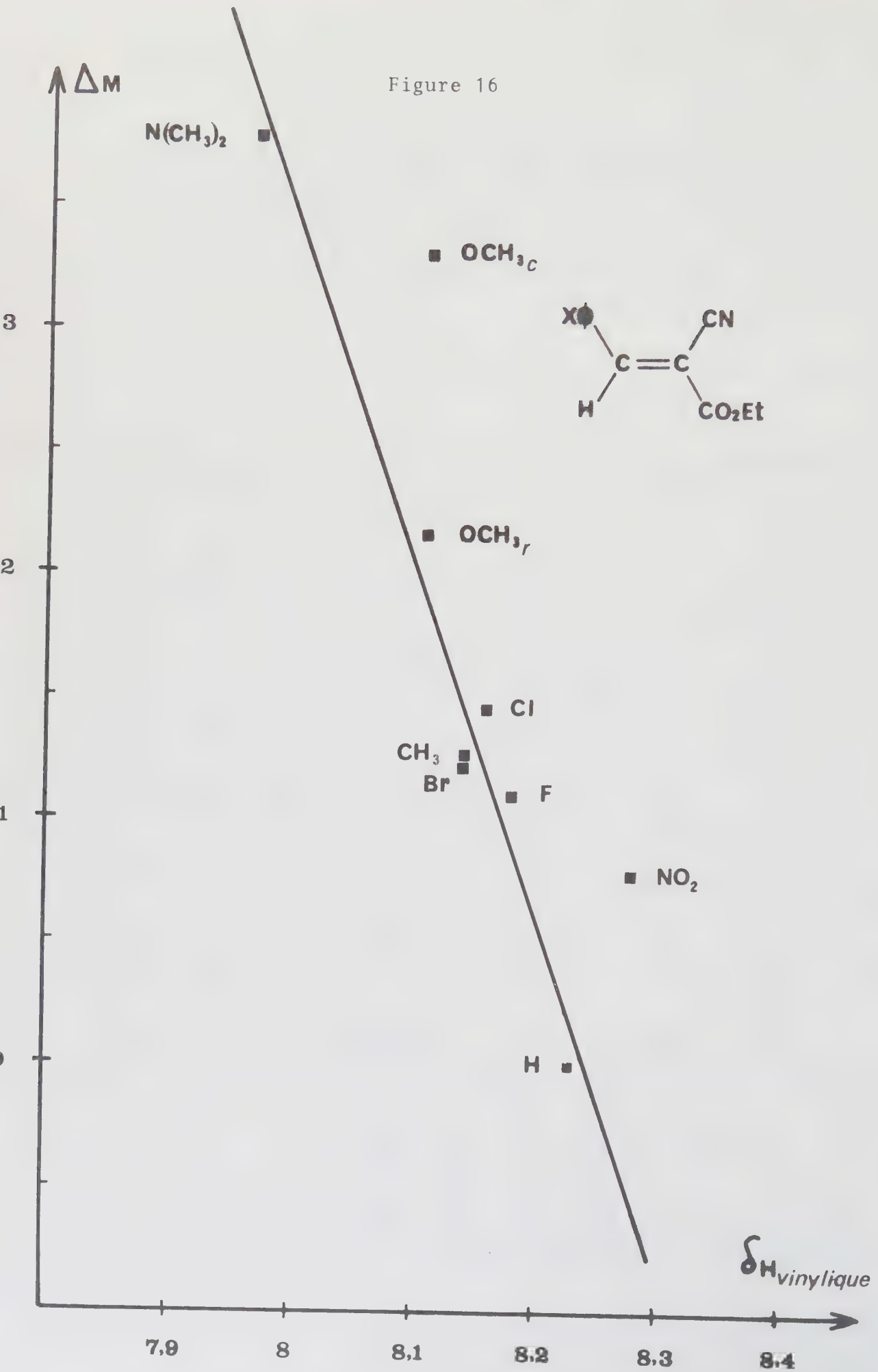
									
R^2	H	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	H	CH_3	C_6H_5		C_2H_5
N°	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>10</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	<u>31</u>		<u>52</u>
μ	5,44	5,58	5,52	5,93	3,05	3,12	4,47		4,26

Figure 16



2.3.4.1 ——— Variation de la conjugaison avec R^2

Si dans les dinitriles la molécule restait plane après la substitution de $R^2=H$ par $R^2=CH_3$, on devrait obtenir une exaltation du moment dipolaire comparable à celle observée en passant de l'acrylonitrile 3,89 D au crotononitrile trans 4,53 D soit de 0,64 D (§ 2.3.1). Or elle n'est ici que de 0,14 D ; d'où une dépréciation importante du moment de 0,5 D par rapport aux composés aliphatiques. La dépréciation lorsque $R^2=CH_3$ est substituée par $R^2=C_2H_5$ n'est plus que de 0,14 D (0,08 D + 0,06 D). La variation importante de cette dépréciation de $R^2=H$ à $R^2=CH_3$ et C_2H_5 observée dans les dinitriles se retrouve dans les esters nitriles et est à rapprocher de la variation correspondante de $\delta AA'$ obtenue dans ces deux séries de composés (Tableau 9).

Les résultats de R.M.N. ont montré que si $R^1=R^2=C_6H_5$, les deux phényles ont une position équivalente par rapport au plan de la double liaison éthylénique. L'étude du moment dipolaire de ces composés ne permet pas de préciser cet angle mais va bien dans le sens de cette conclusion : l'exaltation du moment observée de $R^2=H$ à $R^2=C_6H_5$ (le moment passe de 5,44 à 5,93 D pour les dinitriles, de 3,05 à 4,47 D pour les esters nitriles) met en évidence l'effet mésomère du second phényle.

REMARQUE — L'importante conjugaison dans l' α -cyano β -phénylcinnamonitrile 10 est également mise en valeur en comparant son moment dipolaire à celui du 1-dicyano, 2 diphenyl éthane 26 $\phi_2-CH-CH-(CN)_2$ 4,18 D.

Cette conjugaison est exaltée lorsque la longueur de la chaîne conjuguée augmente : le moment dipolaire du composé 27 $\phi_2C=CH-CH=C(CN)_2$ est 6,28 D.

2.3.4.2 ——— Variation de la conformation du groupement ester avec R^2

== Ester trans : $R^2=CH_3, C_6H_5$

La variation du moment obtenue lorsque $R^2=H$ est substitué par $R^2=CH_3$, 0,07 D, étant très voisine de celle observée pour les dinitriles 0,14 D, comme nous l'avons vu précédemment, on peut dire que la conformation du groupement ester est la même, s-cis, pour les composés où $R^2=H$ et $R^2=CH_3$.

Si R^2 est un phényle, l'exaltation du moment dipolaire observée pour les esters, 1,42 D, est nettement plus élevée que celle observée pour les dinitriles 0,49 D. L'encombrement stérique y étant plus élevé, cette exal-

tation ne peut venir d'une augmentation de la conjugaison. Il faut donc supposer un changement de conformation du groupement ester. En effet le moment du composé 31 peut être considéré comme la somme vectorielle de deux moments correspondant l'un au groupement nitrile dans $(\phi)_2C=C(CN)$, l'autre au groupement ester dans $(\phi)_2C=C(CO_2Et)$. Le moment du groupement nitrile est pris égal à sa valeur dans le composé 10 : le moment de ce composé peut être décomposé en deux vecteurs de 5,10 D à 54° de l'axe $C=C$; la grandeur du moment du groupement ester est prise égale à sa valeur dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle 2 D. Connaissant de plus la grandeur du moment du composé étudié 4,47 D, il est facile d'obtenir la direction du groupement ester dans ce composé, figure 9 : elle est intermédiaire entre les conformations s-cis et s-trans.

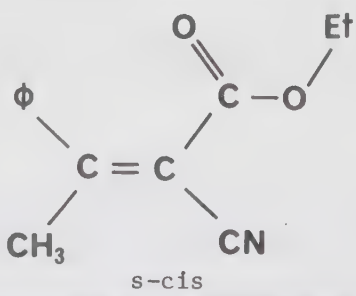
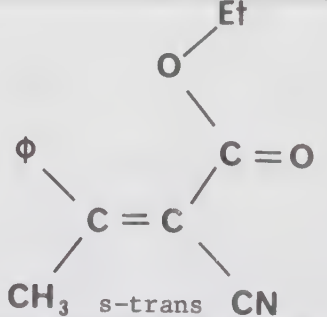
REMARQUE — Il est probable que la grandeur du moment du groupement ester varie en passant du composé 28 au composé 31. Mais la direction ainsi obtenue pour ce groupement ne varie que de quelques degrés si sa grandeur change.



Cette conformation peut être étendue à l'ester cis pour lequel $R^2 = C_2H_5$, 52. En effet, les deux composés 31 et 52 ont des moments dipolaires voisins.

Le calcul théorique du moment dipolaire est en accord avec ce résultat. Ce calcul a été fait pour l'ester cis avec $R^2 = CH_3$, pour la conformation s-cis de l'ester (2,24 D) et pour la conformation s-trans (6,26 D). Le moment expérimental 4,26 D est bien intermédiaire entre ces deux valeurs.

27

	 s-cis	 s-trans
μ_{exp}	$\mu_{\text{cal INDO}}$	$\mu_{\text{cal INDO}}$
4,26	2,24	6,26

— Conclusion

Les résultats obtenus par l'étude des moments dipolaires sur la variation de conjugaison avec la substitution en R^2 , sur la position relative des deux phényles dans les composés $(\phi)_2C=C(R_3)(R_4)$ et sur la conformation du groupement ester dans les esters E et Z sont en parfait accord avec les résultats obtenus par RMN.

2.3.5 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution en R^2 et sur le phényle

L'examen des valeurs des moments dipolaires données dans le *Tableau 28* montre que l'effet des substituants Cl et NO_2 ne dépend pas (ou peu) de la nature de R^2 , bien que nous ayons noté précédemment une diminution de la conjugaison lorsque $R^2=H$ est substitué par CH_3 , C_2H_5 ou C_6H_5 .

Pour les substituants OCH_3 et NR_2 par contre, on observe une dépréciation importante du moment.

Remarquons qu'il est normal que le passage du composé 38 au composé 42 s'accompagne d'une diminution du moment dipolaire, d'une part parce que l'effet mésomère de NH_2 (1,67 D *Tableau 23*) est plus faible que celui de $N(CH_3)_2$ (2,06 D), d'autre part parce que cette différence d'effet mésomère entraîne une différence dans l'effet valenciel de ces molécules. Mais l'écart de 1,5 D observé ici semble élevé comparé à d'autres séries de molécules du même type (*Tableau 29*).

29

		μ	$\Delta\mu$	Réf.
$pNR_2C_6H_4NO_2$	R=H	6,19	0,7	⁵³
	R=CH ₃	6,87		
$pNR_2C_6H_4CH=CHCN(trans)$	R=H	6,30	0,7	⁸⁴
	R=CH ₃	7,03		
$pNR_2C_6H_4CH=CHCN(cis)$	R=H	4,95	0,7	⁸⁴
	R=CH ₃	5,68		
$pNR_2C_6H_4CH=CHCO_2Et$	R=H	3,70	0,5	⁸⁴
	R=CH ₃	4,18		

Une des causes de la dépréciation du moment observée pour $X=\text{OCH}_3$ et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ lorsque $\text{R}^2=\text{H}$ est substitué par $\text{R}^2=\text{CH}_3$, C_2H_5 ou C_6H_5 est certainement due à la diminution de l'effet valenciel consécutive à cette substitution (pour $X=\text{Cl}$ et NO_2 il n'y a pas d'effet valenciel § 2.3.3.1).

Cette dépréciation pourrait de plus être due à une modification provenant du substituant.

En effet, nous avons vu précédemment que (§ 2.3.3.1) :

1°) — d'une part dans l'anisol la position d'équilibre du groupement éthoxy ne serait pas dans le plan du phényle mais formerait avec celui-ci un angle de 19° , dû à un léger empêchement stérique entre le groupe méthoxy et l'hydrogène en ortho sur le phényle ^[74]. Précisons de plus que si l'hydrogène en para du méthoxy est substitué par un groupement à effet mésomère +M, cet écart à la planéité subsiste. Par contre, un substituant en para à effet -M tel que CN et NO_2 conduit à la planéité de la molécule par suite de l'augmentation de l'énergie de résonance de celle-ci ^[74].

2°) — d'autre part, dans le diméthyl-N aniline l'hybridation sp^3 de l'azote est à rattacher à la faible énergie de résonance de la molécule ^[76].

L'étude de $\Delta\mu$ et ΔM , § 2.3.3.2, dans les dinitriles et esters nitriles a mis en évidence l'exaltation du moment dipolaire lorsque $\text{R}^2=\text{H}$ et $X=\text{OCH}_3$ ou $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (tout particulièrement dans ce dernier cas). L'énergie de résonance importante qui correspond à cette exaltation permet d'envisager la planéité pour ces molécules : l'azote serait hybridé sp^2 et il n'y aurait pas d'écart entre le plan de OCH_3 et le plan du phényle. Le moment du groupement XC_6H_5 serait alors dans le plan du phényle.

Si R^2 devient plus volumineux, la diminution de l'énergie de résonance qui en résulte entraînerait un écart entre ces deux plans pour OCH_3 , et une hybridation sp^3 de l'azote pour $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Le moment du groupement XC_6H_5 ne serait plus dans le plan du phényle.

En raison de la nature voisine de OH et OCH_3 et des valeurs comparables obtenues pour ces deux substituants, la conclusion donnée pour OCH_3 devrait être valable pour OH.

Conclusion

1°) - Nous avons mis en évidence la conjugaison particulièrement élevée dans ces molécules. Ainsi les moments π de l' α -cyanocinnamionitrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle E sont respectivement de l'ordre de 1,5 et 0,9 D.

La direction de ce moment π dans l' α -cyanocinnamionitrile montre que la conjugaison entre le cycle, la double liaison éthylénique et le nitrile est aussi importante pour ce groupement situé en cis qu'en trans du cycle.

L'étude de la conjugaison dans l' α -cyanocinnamate d'éthyle E montre que dans le groupement $(\phi)(H)C=C(CO_2Et)$ elle est à peine supérieure à sa valeur dans les esters aliphatiques ; la conjugaison dans le groupement $(\phi)(H)C=C(CN)$ est identique à celle observée pour ce groupement dans l' α -cyanocinnamionitrile.

2°) - La substitution de $R^2=H$ par $R^2=CH_3$ est marquée par une dépréciation de la conjugaison, 0,5 D. Elle n'est plus que de l'ordre de 0,1 D pour une substitution par un groupement plus volumineux C_2H_5 ou C_6H_5 .

Nous avons obtenu en RMN une variation correspondante de $\delta AA'$.

Lorsque $R^1=R^2=C_6H_5$, le moment dipolaire de la molécule met en évidence l'effet mésomère du second phényle, en accord avec la conclusion donnée précédemment : les deux phényles ont une position équivalente par rapport au plan vinylique.

3°) - La substitution en para sur le phényle conduit à une polarisation exaltée de la molécule. Excepté pour les halogènes dans les dinitriles, l'écart à l'additivité $\Delta\mu$ est important, ce qui correspond à de grands moments d'interaction ΔM . Notons en particulier que pour $X=N(CH_3)_2$, $\Delta\mu$ atteint 2,7 D pour les dinitriles et 2,4 D pour les esters nitriles E ce qui indique un important moment d'interaction de type valenciel. Dans les deux séries de composés, les valeurs des moments d'interaction correspondent aux déplacements chimiques du proton vinylique : la variation de ΔM en fonction de δ est linéaire.

4°) - La conjugaison importante dans ces molécules exclut la possibilité de la rotation du phényle. Par contre, les valeurs des moments dipolaires sont compatibles avec l'existence de plusieurs conformations du phényle :

Nous avons remarqué l'accord obtenu entre le moment expérimental de l' α -cyanométanitrocinnamionitrile et le moment calculé par additivité vectorielle des moments de groupes en supposant deux conformations pour le phényle.

Pour les deux séries de composés étudiés les points correspondant à un cycle figé pour $X=OH$ et $X=OCH_3$ ne sont pas sur la droite représentant, pour les différents substituants X , le moment d'interaction ΔM en fonction du déplacement chimique δ des protons vinyliques.

5°) - Les résultats obtenus pour les substituants "angulaires" OH , OCH_3 et $N(CH_3)_2$ permettent de conclure que lorsque $R^2=H$ l'énergie de résonance est suffisante pour maintenir ces substituants dans le plan du cycle (l'azote dans $N(CH_3)_2$ est alors hybridé sp^2). Si R^2 devient plus volumineux, la diminution de l'énergie de résonance qui en résulte entraîne un écart entre les plans du substituant OR et du phényle et une hybridation sp^3 pour l'atome d'azote.

6°) - Les résultats obtenus pour la conformation des esters est en parfait accord avec ceux obtenus par la RMN.

3 — Susceptibilité Diamagnétique

Etude des Dinitriles

3.1 ————— GENERALITES

Dans l'introduction, nous avons déjà dit l'intérêt que nous portions, dans le cas des molécules conjuguées étudiées :

- d'une part à l'écart avec les systématiques magnétochimiques,
- d'autre part à l'anisotropie de ces molécules.

Les systématiques peuvent être théoriques, comme celle de TILLIEU et GUY ^[85]^[86] ou expérimentales comme celle de PASCAL ^[87]. Cette dernière seule sera étudiée.

La détermination expérimentale de l'anisotropie moléculaire d'un composé est délicate et nécessite l'obtention de monocristaux et surtout la connaissance de sa structure cristalline.

Divers auteurs ont tenté d'en déterminer une valeur approximative : ainsi la théorie de LONDON ^[25]^[26] basée sur la méthode des orbitales moléculaires permet le calcul de la contribution des électrons π à l'anisotropie diamagnétique. Notons que PACAULT ^[88] et HOARAU ^[28] préconisent une méthode semi-expérimentale qui permet le calcul de l'anisotropie à partir de la mesure de sa susceptibilité moyenne.

Nous allons exposer les résultats obtenus par ces auteurs (3.1) avant de donner et d'interpréter nos résultats (3.2).

Chapitre 3

3.1 ——— GENERALITES SUR LE DIAMAGNETISME

Définitions

3.1.1 ——— Loi d'additivité de Pascal

3.1.2 ——— Applications de la loi d'additivité pour les composés aromatiques

3.1.3 ——— Anisotropie théorique des molécules aromatiques : méthode de London

3.1.4 ——— Comparaison de ΔK_{London} à ΔK_{exp} et Λ_{exp} . Résultats obtenus par HOARAU.

3.1 ——— GENERALITES SUR LE DIAMAGNETISME

Définitions

Lorsqu'une substance est soumise à l'action d'une excitation magnétique $\vec{H}$, elle s'aimante : chaque élément de volume dv acquiert un moment magnétique $d\vec{M}$

$$d\vec{M} = \vec{J} \cdot dv$$

$\vec{J}$ est le vecteur intensité d'aimantation ou moment magnétique volumique.

1°) - Si la substance est *isotrope* les vecteurs $\vec{J}$ et $\vec{H}$ sont parallèles et liés par l'expression :

$$\vec{J} = k \cdot \vec{H}$$

k est la susceptibilité magnétique volumique.

Si les vecteurs intensité d'aimantation et le champ magnétique sont de même sens, la susceptibilité est positive et la substance paramagnétique ou ferromagnétique, s'ils sont de sens contraire, la susceptibilité est négative et la substance est diamagnétique.

Si $\vec{M}$ est le moment magnétique rapporté à l'unité de masse on peut écrire encore :

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

χ est la susceptibilité magnétique spécifique.

$$k = \chi \cdot \rho$$

ρ : masse volumique de la substance.

On définit encore la susceptibilité atomique χ_A et la susceptibilité moléculaire χ_M

$$\chi_A = \chi \cdot A$$

$$\chi_M = \chi \cdot M$$

A : masse atomique de l'élément

M : masse moléculaire du corps pur.

2°) - Si la substance est *anisotrope*, les vecteurs $\vec{\mu}$ et $\vec{H}$ ne sont, en général, pas parallèles et sont liés, non par un scalaire, mais par un tenseur du second ordre ou tenseur des susceptibilités magnétiques.

Il existe un référentiel pour lequel le tenseur des susceptibilités se réduit aux termes diagonaux χ_{xx} , χ_{yy} , χ_{zz} désignés plus simplement par χ_1 , χ_2 , χ_3 ; lorsque le champ est dirigé suivant un des axes de ce référentiel, $\vec{\mu}$ et $\vec{H}$ sont parallèles. Ces axes sont appelés *axes principaux d'aimantation du cristal* et χ_1 , χ_2 , χ_3 sont les *susceptibilités spécifiques principales du cristal*.

Connaissant la structure cristalline du composé, on peut calculer les susceptibilités suivant un trièdre de référence lié à la molécule. Les molécules aromatiques présentent, à cause des électrons π , une direction privilégiée, la direction perpendiculaire au plan de la molécule, d'où les définitions suivantes :

K_1 , K_2 , K_3 représentent respectivement la susceptibilité principale correspondant à l'axe long, à l'axe court, de la molécule, et à l'axe perpendiculaire au plan de la molécule.

On représente généralement l'anisotropie du cristal par la différence $\Delta\chi$ entre deux susceptibilités principales $\Delta\chi = \chi_i - \chi_j$ et l'anisotropie de la molécule par $\Delta K = K_i - K_j$.

Dans les composés aromatiques, K_3 est beaucoup plus élevé en valeur absolue que K_1 et K_2 généralement peu différents, d'où la définition adoptée pour l'anisotropie de ces molécules :

$$\Delta K = K_3 - \frac{1}{2} (K_1 + K_2) \quad (3.1)$$

ΔK ainsi définie représente la contribution totale des électrons à l'anisotropie de la susceptibilité diamagnétique de la molécule.

Dans le cas des poudres cristallines on mesure une *susceptibilité moyenne* :

$$\bar{\chi}_M = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3} = \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3} \quad (3.2)$$

3.1.1 ——— Loi d'additivité de PASCAL

LANGEVIN, en 1905, montra que la susceptibilité diamagnétique d'un atome A est donnée par :

$$\chi_A = - \frac{Ne^2}{6mC^2} \sum_i \overline{r_i^2}$$

r_i étant la distance de l'électron i au noyau de l'atome A .

L'étude de la susceptibilité moléculaire est beaucoup plus complexe. Elle a été étudiée empiriquement par P. PASCAL [87].

Contrairement aux électrons profonds de l'atome, la contribution à la susceptibilité des électrons de valence est modifiée par le fait qu'ils participent aux liaisons, d'où la loi d'additivité établie par P. PASCAL :

La susceptibilité d'une molécule organique $\chi_{M \text{ calc}}$ est égale à la somme des susceptibilités atomiques $\sum \chi_A$ et d'un certain nombre d'incréments λ caractérisant les particularités de structure.

$$\chi_{M \text{ calc}} = \sum \chi_A + \sum \lambda \quad (3.3)$$

La systématique magnétochimique établie par P. PASCAL a été retrouvée par P. PASCAL, A. PACAULT, J. HOARAU [89] et H. FRANCOIS [90] qui ont proposé les valeurs indiquées dans le Tableau 30.

30

C	- 7,36	$\lambda_{C=C}$	5,5
H	- 2,0	$\lambda_{C=O}$	6,4
F	- 5,8	λ_{CH_3}	- 0,85
Cl	- 18,5	$\lambda_{C \equiv N}$	0,3
Br	- 27,6	λ_{NO_2}	7,75
I	- 43,2		
S	- 19,0		
O alcools, éthers	- 5,3		
N amines primaires	- 6,4		
amines secondaires	- 4,55		
amines tertiaires	- 4,15		

Toutes les valeurs des susceptibilités sont données, dans ce travail, en unité non rationalisée et sont multipliées par 10^{-6} .

Systématique de PASCAL, PACAULT et HOARAU [89]

3.1.2 ——— Application de la loi d'additivité pour les composés aromatiques

Le diamagnétisme des composés organiques se caractérise par une importante exaltation due aux noyaux aromatiques, exaltation qui correspond à un accroissement de la susceptibilité dirigée perpendiculairement au plan des noyaux. L'application de la loi d'additivité permet l'étude de la conjugaison et de l'anisotropie dans ces composés :

PACAULT ^[24] définit un "*incrément de délocalisation*" Λ qui représente la variation du diamagnétisme due à la conjugaison :

$$\Lambda = \overline{\chi}_M - (\Sigma \chi_A + n\lambda_{C=C}) \quad (3.4)$$

Dans cette expression PACAULT assimile $\Sigma \chi_A + n\lambda_{C=C}$ à la susceptibilité principale K_1 et obtient dans le cas où $K_1 = K_2$:

$$3\Lambda = \Delta K \quad (3.5)$$

L'anisotropie ΔK ainsi définie représente la part de la susceptibilité diamagnétique due à la délocalisation des électrons π alors que l'anisotropie définie précédemment (3.1) correspond à la contribution de tous les électrons à l'anisotropie de la molécule.

Cette méthode qui permet en principe de calculer K_1 , K_2 et K_3 à partir d'une mesure de susceptibilité moyenne s'est révélée insuffisante : elle donne en particulier une anisotropie nulle pour une liaison purement éthylénique et ne convient donc pas pour des composés contenant de telles liaisons.

Dans la formule $\Delta K = 3 \left| \overline{\chi}_M - \frac{1}{2} (K_1 + K_2) \right|$ obtenue à partir des expressions 3.1 et 3.2, HOARAU ^[28] calcule empiriquement l'expression $\frac{1}{2} (K_1 + K_2)$ et obtient :

$$\frac{1}{2} (K_1 + K_2)_{\text{calc}} = \Sigma \chi_A + 2n\ell \quad (3.6)$$

$$\ell = 3,75 \cdot 10^{-6}$$

Une seule mesure de susceptibilité moyenne permet donc le calcul d'une anisotropie dite "*semi-expérimentale*".

$$\Delta K_{\text{semi}} = 3 \left| \overline{\chi}_M - (\Sigma \chi_A + 2n\ell) \right|$$

Cette méthode conduit à une anisotropie de la double liaison égale à -6.10^{-6} anisotropie qui s'explique pour HOARAU par le fait que "l'incrément $\lambda_{C=C}$ de la systématique se répercute de façon anisotrope sur les trois susceptibilités principales, la dépréciation diamagnétique dans le plan de la liaison étant beaucoup plus importante puisque $\lambda_{C=C} < 2\ell''$ ".

3.1.3 ——— Anisotropie théorique des molécules aromatiques : méthode de LONDON

L'anisotropie des molécules aromatiques a été étudiée par LONDON [25] [26] qui en a donné une théorie basée sur la méthode des orbitales moléculaires. Seuls sont étudiés, dans cette méthode, les électrons π supposés sans interaction.

Soit une molécule plane placée dans un champ magnétique H perpendiculaire au plan de la molécule et constituée par n atomes de même espèce. Soit $\phi_1^0, \dots, \phi_k^0, \dots, \phi_n^0$ leurs orbitales atomiques et $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k, \dots, \vec{r}_n$ les rayons vecteurs qui définissent la position de leur noyau.

LONDON pose en première approximation que l'orbitale atomique ϕ_k d'un atome k en présence d'un champ magnétique est donnée par l'expression :

$$\phi_k = \phi_k^0 \exp \left| \frac{2\pi i e}{hc} \vec{A}_k \cdot \vec{r} \right|$$

$\vec{A}_k$ est le potentiel vecteur au centre de l'atome k

ϕ_k^0 est l'orbitale atomique en l'absence de champ magnétique.

Pour chaque niveau, l'énergie des électrons π en présence du champ magnétique est de la forme :

$$E_k = E_k^0 - \frac{1}{2} \chi_k H^2$$

E_k^0 est l'énergie des électrons en l'absence de champ

χ_k est la susceptibilité magnétique correspondant à l'orbitale ϕ_k .

Les équations séculaires permettent de déterminer les niveaux d'énergie E des orbitales moléculaires :

Ces équations entraînent la condition :

$$\left| H_{kl} - E \delta_{kl} \right| = 0 \quad (3.7)$$

δ_{kl} est le symbole de Kronecker.

On suppose pour simplifier que l'intégrale coulombienne α_k est la même pour les différents atomes de carbone : $\alpha_k = \alpha$ et que l'intégrale d'échange β_{kl} associée à la liaison k-l est l'intégrale d'échange β associée à la liaison aromatique C-C.

Avec le changement de variable : $g = (\alpha - E)/\beta$ cette équation s'écrit :

$$\left| \eta_{kl} e^{2\pi i f_{kl}} + g \delta_{kl} \right| = 0$$

$\eta_{kl} = 0$ si k et l ne sont pas voisins

$\eta_{kl} = 1$ si k et l sont voisins.

$$f_{kl} = \frac{e}{hc} H \Omega_{kl}$$

Ω_{kl} est l'aire du triangle formé par les atomes k et l et le point choisi comme origine des coordonnées.

Les racines g de l'équation séculaire permettent donc de calculer pour chaque niveau, l'énergie des électrons π en présence de champ magnétique : $E_i = \alpha - g_i \beta$

A l'énergie E_i correspond une susceptibilité diamagnétique χ_i dont la valeur est :

$$\chi_i = - \frac{d^2 E_i}{d H^2}$$

La part $d\chi$, qui, dans la susceptibilité diamagnétique, selon l'axe perpendiculaire au plan d'une molécule résulte de la délocalisation des électrons π sur le niveau d'énergie considéré est donnée par :

$$d\chi = \frac{d^2 g_i}{d H^2} \beta \quad (3.8)$$

Le terme α ne contribue pas à l'anisotropie, il correspond à la susceptibilité des atomes s'ils étaient isolés.

Si la molécule comprend p niveaux d'énergie et si n_i est le nombre d'électrons occupant le niveau i, $\Delta\chi$ vaut :

$$\Delta\chi = \Delta K_{\text{London}} = \sum_{i=1}^p n_i \frac{d^2 g_i}{d H^2} \beta \quad (3.9)$$

Le paramètre β étant difficile à évaluer les résultats sont présentés sous la forme du rapport ρ de l'anisotropie du composé étudié à celle du benzène.

3.1.4 ——— Comparaison de ΔK_{London} à ΔK_{exp} et Λ_{exp} Résultats obtenus par HOARAU

On compare ρ_{London} à $\rho_{\text{théorique}}$ et $r_{\text{expérimental}}$.

$$\rho_{\text{London}} = \frac{\Delta K_{\text{London}} \text{ du composé étudié}}{\Delta K_{\text{théorique}} \text{ C}_6\text{H}_6} \Delta K_{\text{théorique}} \text{ C}_6\text{H}_6 = 1,293 \cdot 10^{-17} \beta \quad (3.10)$$

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{\Delta K_{\text{exp}}}{\Delta K_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6} \Delta K_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6 = -61,9 \cdot 10^{-6} \quad (3.11)$$

$$r_{\text{exp}} = \frac{\Lambda_{\text{exp}}}{\Lambda_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6} \Lambda_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6 = -15,1 \cdot 10^{-6} \quad (3.12)$$

3.1.4.1 ——— Comparaison de ΔK_{London} à l'anisotropie expérimentale

Les résultats ρ_{London} et ρ_{exp} obtenus par HOARAU pour quelques composés sont donnés dans le *Tableau 31*. Cet auteur explique le désaccord entre les valeurs de ρ_{London} et ρ_{exp} par le fait que la théorie de London ne tient compte que d'une partie de l'anisotropie.

HOARAU [28] propose pour l'anisotropie d'une molécule plane contenant n atomes de carbones sp^2 l'expression suivante :

$$\Delta K = \Sigma \Delta k_{\sigma} + n \Delta k_{\pi} + \Delta K_{\text{London}} \quad (3.13)$$

Δk_{σ} est un terme positif qui correspond à l'anisotropie des liaisons σ . Δk_{π} traduit l'anisotropie d'un électron π localisé autour d'un atome de carbone. Mais cette anisotropie ne provient pas d'un accroissement de la susceptibilité K_3 due à l'électron π , mais d'une dépréciation des susceptibilités K_1 et K_2 due à cet électron.

Cette dépréciation des K_1 et K_2 des molécules conjuguées correspond à l'expression empirique (3.6) obtenue par HOARAU ($\frac{1}{2} (K_1 + K_2) = \Sigma \chi_A + 2n\ell$ avec $\ell = 3,75 \cdot 10^{-6}$).

A l'expression (3.13) il convient d'ajouter de plus le "terme de Pople" ^[17] correspondant à un couplage entre les électrons 2p des atomes de carbone dû au champ magnétique.

Le terme ΔK_{London} , ne représentant qu'une partie de l'anisotropie, est donc difficilement comparable à l'anisotropie expérimentale.

Notons que plus récemment, HOARAU et CARALP ^[27] ont complété ces calculs dans le cas de l'éthylène et de composés aromatiques en tenant compte des différents termes de la susceptibilité magnétique des électrons π , et en utilisant la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées : ils montrent que les termes négligés dans la méthode de LONDON ne représentent que 10 % de la contribution totale des électrons π .

De plus en ajoutant la contribution des électrons σ , calculée par une méthode de GUY et TILLIEU et le terme de Pople, HOARAU et CARALP obtiennent encore une anisotropie théorique inférieure à l'anisotropie expérimentale.

Par contre, les deux termes ΔK_{London} et Λ rendant compte de l'exaltation du diamagnétisme due à la conjugaison devraient être comparables. En effet Λ est relatif à des mesures moyennes et il n'y a pas à tenir compte des anisotropies Δk_{π} et Δk_{σ} .

3.1.4.2 ——— Comparaison de ΔK_{London} à l'incrément de conjugaison Λ

Si on suppose que l'incrément de conjugaison Λ n'est dû qu'à la variation de la susceptibilité K_3 on peut écrire :

$$\Delta K_{\text{London}} = 3 \Lambda \quad (3.14)$$

les valeurs de r_{exp} obtenues par HOARAU (Tableau 31) sont encore, pour certains composés, bien différentes des valeurs de ρ_{London} .

Composés	ρ_{London}	ρ_{exp}	r_{exp}	$r_{\text{théor}}$
Naphtalène	2,185	1,84	2,06	2,09
Anthracène	3,448	2,95	3,25	3,24
Biphényle	1,868	1,91	2,00	1,95
p-diphényl benzène	2,729	2,89	2,93	2,90
p-diphényl biphényle	3,589		3,80	3,85
Styrolène	0,919		1,00	0,99
Stilbène	1,794		1,65	1,97
Diphényl-1,1 éthylène	1,856		1,85	2,00

Afin d'améliorer l'accord entre les valeurs de r_{exp} et de ρ_{London} , encore insuffisant pour certains composés, HOARAU [28] essaie de perfectionner la théorie de LONDON en effectuant un calcul plus complet des éléments $H_{k\ell}$ non diagonaux correspondant au déterminant (3.7).

Il calcule la susceptibilité magnétique, dans une direction quelconque, due à la conjugaison des électrons pour l'ensemble des liaisons d'une molécule non saturée et met en évidence, en plus de l'exaltation suivant K_3 correspondant au terme ΔK_{London} , des exaltations diamagnétiques supplémentaires suivant les trois susceptibilités principales K_1 , K_2 , K_3 .

Il obtient pour l'anisotropie l'expression suivante :

$$\Delta k = \Delta K_{\text{London}} - (2P-Q) \beta \sum_i n_i g_i \quad (3.15)$$

P et Q sont des quantités positives.

Le deuxième terme, négatif, tend à diminuer l'anisotropie lorsque la conjugaison augmente, ce qui tendrait à améliorer l'accord entre anisotropie théorique et expérimentale.

HOARAU calcule également un incrément $\Lambda_{\text{théor}}$:

$$\Lambda_{\text{théor}} = \frac{1}{3} \Delta K_{\text{London}} + \frac{2}{3} E (P+Q) \quad (3.16)$$

E est l'énergie de résonance du composé calculée par la méthode des orbitales moléculaires. Le deuxième terme de Λ étant négatif, $\Lambda_{\text{théor}}$ augmente avec la conjugaison.

HOARAU observe pour plusieurs séries de composés (Tableau 31) un accord satisfaisant entre $r_{\text{théor}}$ et r_{exp} à condition de prendre pour le terme $\frac{2}{3} (P+Q)$ non pas la valeur calculée mais une valeur déterminée empiriquement :

$$\Lambda_{\text{théor}} = \frac{1}{3} \Delta K_{\text{London}} + 0,776 \cdot 10^{-18} E \quad (3.17)$$

Mais au cours de leurs travaux ultérieurs HOARAU et CARALP [90] ont montré, par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées, que le terme supplémentaire ainsi introduit est faible et éloigne les valeurs théoriques des valeurs expérimentales.

Le terme ΔK_{London} n'est pas comparable à l'anisotropie expérimentale puisque ce terme ne tient compte que de la délocalisation des électrons π ; il néglige "le terme de Pople", l'anisotropie des électrons σ et des

électrons π localisés.

Le terme ΔK_{London} serait plutôt à comparer à l'incrément Λ qui met en évidence la variation de susceptibilité due à la conjugaison.

3.2 ————— RESULTATS : SUSCEPTIBILITE MOYENNE - INCREMENT Λ CALCULS DE ΔK_{London} . COMPARAISON A L'INCREMENT Λ

Les résultats obtenus par résonance magnétique et moment dipolaire (chapitres 1 et 2) ont mis en évidence, en particulier, l'exaltation de la conjugaison observée dans les dinitriles, sa variation avec la substitution en R^2 et en para sur le cycle.

Puisque Λ caractérise la délocalisation électronique, il nous a semblé que l'on devait retrouver par l'étude de l'écart à la systématique les caractéristiques des molécules étudiées, mises en évidence par résonance magnétique et moment dipolaire.

Dans la série étudiée, une molécule ne diffère de la suivante que par la nature du substituant X ou du substituant R^2 : comme nous avons observé une corrélation entre le moment d'interaction et le déplacement chimique du proton vinylique, on peut aussi supposer une relation entre ces propriétés d'une part et l'incrément Λ d'autre part.

Les travaux de HOARAU et CARALP [27] ont montré que le terme ΔK_{London} représente la contribution principale des électrons π à l'anisotropie d'une molécule conjuguée. Les termes supplémentaires qui s'ajoutent à ΔK_{London} , en éliminant certaines approximations faites par LONDON et en tenant compte des électrons π localisés, n'apportent qu'une correction relativement faible (10 %). L'écart entre l'anisotropie expérimentale et l'anisotropie théorique ΔK_{London} est surtout représenté par la contribution des électrons σ , difficile à calculer et par "le terme de POPLÉ".

Pour quelques dérivés de l' α -cyanocinnamionitrile, nous avons calculé le terme ΔK_{London} suivant les approximations de cet auteur. Nous comparerons pour ces composés ΔK_{London} à l'incrément Λ .

Notre but était de plus, de comparer pour ces molécules, l'anisotropie expérimentale à l'anisotropie théorique des électrons π , afin d'évaluer la contribution des électrons σ à l'anisotropie. Mais la structure cristalline n'ayant été déterminée que pour l' α -cyanocinnamionitrile, cette comparaison ne sera possible que pour ce composé.

3.2 ————— RESULTATS

3.2.1 ————— Susceptibilité moyenne - Etude de l'incrément Λ

3.2.1.1 ————— Méthodes expérimentales

3.2.1.2 ————— Résultats des mesures

3.2.1.3 ————— Interprétation des résultats

3.2.2 ————— Calcul de ΔK_{London} - Comparaison à l'incrément Λ

3.2.2.1 ————— Choix des paramètres relatifs aux hétéroatomes

3.2.2.2 ————— Résultats.

3.2.1 ——— Susceptibilité moyenne : étude de $\overline{\chi}_M$, Λ

3.2.1.1 ——— Méthodes expérimentales

== Détermination des susceptibilités moyennes $\overline{\chi}_M$

La détermination d'une susceptibilité magnétique se ramène à la mesure de la force agissant sur un échantillon soumis à un champ magnétique non uniforme :

$$F(x) = \frac{1}{2} \chi m \frac{\partial H^2}{\partial x} \quad (3.18)$$

χ et m susceptibilité et masse de la substance

$\partial H^2 / \partial x$ gradient du carré du champ dans la direction x de déplacement de la force.

Nous avons utilisé une balance Beaudouin du type de WEISS, FOEX et FORRER modifiée par PACAULT et basée sur la méthode de FARADAY. Dans cette méthode, c'est l'expression $\partial H^2 / \partial x$ au point x où est localisée la substance qui fixe la valeur de la force qui agit sur elle.

Un pendule de translation porte à une de ses extrémités une coupelle en afcodur contenant la substance à étudier et à l'autre une bobine électrique se déplaçant dans l'entrefer annulaire d'un petit aimant permanent. Un électro-aimant est placé de telle sorte que la force tend à déplacer l'équipage mobile ; on fait alors passer dans la bobine le courant compensateur nécessaire pour que la force électromagnétique produite ramène exactement le pendule à sa position d'équilibre en l'absence de champ magnétique. L'intensité du courant, qui est proportionnelle à la force agissant sur l'échantillon, est déterminée à l'aide d'un potentiomètre de précision.

La susceptibilité spécifique est donnée par la relation suivante qui tient compte du paramagnétisme de l'air :

$$\chi = \frac{I - i m_0}{I_0 - i m} \left(\chi_0 - \frac{K_A}{\delta_0} \right) + \frac{K_A}{\delta} \quad (3.19)$$

I est le courant nécessaire pour compenser la force agissant sur une masse m du composé étudié,

I_0 est le courant nécessaire pour compenser la force agissant sur une masse m_0 du composé de référence de susceptibilité spécifique χ_0

i est le courant nécessaire pour compenser la force agissant sur la coupelle vide

K_A est la susceptibilité de l'air par unité de volume $0,029.10^{-6}$

δ est la masse spécifique du composé étudié

δ_0 est la masse spécifique du composé de référence.

La masse spécifique δ était inconnue pour la plupart des composés étudiés ; elle a été déterminée par la méthode du flacon, avec une précision de l'ordre de 1 % ce qui conduit à une erreur sur χ_s inférieure à 1/1000.

Les composés de référence sont :

- l'eau distillée, $\bar{\chi}_M = -12,96.10^{-6}$ pour les composés liquides (cas des composés aliphatiques),

- le naphtalène $\bar{\chi}_M = -93,6.10^{-6} \mid^{24} \mid^{29}$ et le dibenzyle $\bar{\chi}_M = -125,5.10^{-6} \mid^{29}$ purifiés par la méthode de fusion de zones* et soigneusement pulvérisés* pour les composés en poudre.

La pureté des échantillons des composés étudiés a été vérifiée pour les premières mesures par chromatographie en phase gazeuse, pour les autres par RMN.

Ces mesures de susceptibilité moyenne nous ont demandé un travail important. La mise au point de l'appareil utilisé a été longue ; nous avons dû le modifier suivant les indications de HOARAU et LEMANCEAU. Mais les mesures sont restées délicates et parfois aléatoires.

Pour avoir une précision suffisante, nous avons fait, pour chaque composé, de 20 à 40 mesures réparties en 3 à 5 séries, en utilisant, soit des échantillons différents, soit le même échantillon recristallisé. Ces différentes séries de mesures étaient échelonnées sur plusieurs mois.

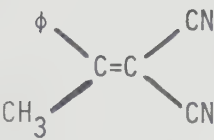
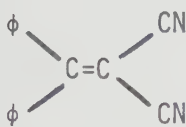
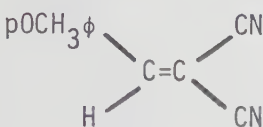
Nous avons rassemblé dans le *Tableau 32* quelques exemples de résultats.

On peut considérer que les susceptibilités magnétiques sont ainsi déterminées avec une précision de l'ordre de 0,3 % si on ne tient pas compte de l'incertitude sur la valeur de $\bar{\chi}_M$ des composés de référence.

Le choix de la valeur de la susceptibilité à prendre pour le composé de référence pose en effet un problème : si on observe un bon accord entre les diverses valeurs proposées pour $\bar{\chi}_M$ de l'eau, il n'en est pas de même pour le naphtalène et le dibenzyle. Pour chaque composé étudié $\bar{\chi}_M$ a été

* Ce qui évite l'inconvénient de "l'empilement des paillettes perpendiculairement à la direction de tassage" $\mid^{91} \mid$.

32

Composés	Séries	Valeurs de $(-\chi + \frac{K_A}{\delta}) \times 10^{-6}$ (Formule 3.19)	
		1	2
	21 mesures	0,6309	0,6303
	10 mesures	0,6296	
	5 mesures	0,6298	
	4 mesures	0,6274	0,6266
	5 mesures	0,6267	
	3 mesures	0,6260	
	11 mesures	0,6263	
	9 mesures	0,5904	0,5911
	12 mesures	0,5924	
	7 mesures	0,5909	
	12 mesures	0,5905	

- 1 - Valeurs pour chaque série
2 - Valeur moyenne de toutes les mesures.

mesuré par rapport au dibenzyle et au naphtalène : comme le montrent les exemples suivants l'écart entre les valeurs obtenues dans ces deux séries est inférieur à 1/500 en prenant pour ces références les valeurs de $\bar{\chi}_M$ indiquées précédemment.

Valeurs de $(-\chi + \frac{K_A}{\delta}) \times 10^{-6}$

χ	Moyenne des mesures faites par rapport au	
	Dibenzyle	Naphtalène
pNO ₂	0,5014	0,5012
oNO ₂	0,5079	0,5087
pCH ₃	0,6049	0,6037
pOH	0,5707	0,5700
pN(CH ₃) ₂	0,6134	0,6128
pCl	0,5676	0,5684

Mais les valeurs de $\bar{\chi}_M$ notées dans les tables "LANDOLT-BORNSTEIN" [92] se répartissent, pour le naphthalène, entre 90,8 et 92,9, la valeur "conseillée" par les auteurs étant 91,8, et pour le dibenzyle entre 125,5 et 127,8, la valeur "conseillée" étant 127,8.

En prenant :

- pour le naphthalène : 91,8 au lieu de : 93,6

- pour le dibenzyle : 127,8 au lieu de : 125,5

l'écart entre les deux séries de mesures, qui est pour nos résultats inférieur à 1/500, devient 10 fois plus élevé.

3.2.1.2 ——— Résultats (Tableau 33)

Nous savons que l'incrément Λ est la différence entre la susceptibilité moyenne expérimentale et la susceptibilité calculée par la systématique de PASCAL.

Pour le benzène, χ_M calculé = - 39,7

d'où $\Lambda = 15,1$

$$\bar{\chi}_M \text{ exp} = - 54,8$$

Pour chaque molécule étudiée χ_M est calculé de deux façons :

1) — En prenant pour χ_M du cycle sa valeur calculée soit :

$$\chi_{M_{\text{cal}}}^{C_6H_5} = \chi_{M_{\text{cal}}}^{C_6H_6} - \chi_M^H$$

$$\chi_{M_{\text{cal}}}^{C_6H_5} = 39,7 - 2 = 37,7$$

On obtient ainsi : $\Lambda = \chi_{M_{\text{exp}}} - \chi_{M_{\text{cal}}}$

2) — En prenant pour χ_M du cycle sa valeur expérimentale soit :

$$\chi_{M_{\text{exp}}}^{C_6H_5} = 54,80 - 2 = 52,80$$

On obtient ainsi : $\Lambda' = \chi_{M_{\text{exp}}} - \chi_{M_{\text{cal}}}$

$$\Lambda' = \Lambda + 15,1$$

Les valeurs de Λ_{Pascal} et Λ'_{Pascal} figurent dans le Tableau 33.

COMPOSES	N°	$\bar{\chi}_M$ exp	χ_M cal Pascal	Λ Pascal	Λ' ($\Lambda+15,1$) Pascal
C_6H_6		- 54,80	- 39,7	-15,1	0
$R^1=R^2=CH_3$	2	- 63,8	- 64,8	1,0	
$R^1=CH_3$ $R^2=C_2H_5$	3	- 74,8	- 76,2	1,4	
$R^1=R^2=C_2H_5$	4	- 86,8	- 87,6	0,8	
$R^1=C_6H_5$ $R^2=H$	6	- 87,8	- 76,2	-11,6	3,5
$R^1=C_6H_5$ $R^2=CH_3$	7	-101,9	- 88,45	-13,45	1,65
$R^1=C_6H_5$ $R^2=C_2H_5$	8	-113,0	- 99,85	-13,15	1,95
$R^1=R^2=C_6H_5$	10	-138,7	-127,2	-11,5	3,6
$R^1=pFC_6H_4$ $R^2=H$	11	- 91,3	- 80	-11,3	3,8
$R^1=pClC_6H_4$ $R^2=H$	12	-103,1	- 92,7	-10,4	4,7
$R^1=pBrC_6H_4$ $R^2=H$	13	-111,7	-102,3	- 9,4	5,7
$R^1=pCH_3C_6H_4$ $R^2=H$	14	- 98,3	- 88,45	- 9,85	5,25
$R^1=pOCH_3C_6H_4$ $R^2=H$	15	-104,7	- 93,75	-10,95	4,15
$R^1=pOHC_6H_4$ $R^2=H$	16	- 93,4	- 81,5	-11,9	3,2
$R^1=pN(CH_3)_2C_6H_4$ $R^2=H$	17	-116,3	-106,85	- 9,45	5,65
$R^1=pNO_2C_6H_4$ $R^2=H$	18	- 95,8	- 81,6	-14,2	0,9
$R^1=oNO_2C_6H_4$ $R^2=H$	19	- 97,2	- 81,6	-15,6	-0,5
$R^1=mNO_2C_6H_4$ $R^2=H$	20	- 95,0	- 81,6	-13,4	1,7
$R^1=pClC_6H_4$ $R^2=C_6H_5$	21	-151,1	-143,7	- 7,4	7,7
$(C_6H_5)_2HC-CH(CN)_2$	22	-145,2	-136,7	- 8,5	6,6

3.2.1.3 ——— Interprétation des résultats

Les composés étudiés suivent assez bien la règle d'additivité : les incréments Λ pour les composés aliphatiques et Λ' pour les composés aromatiques sont faibles.

L'incrément Λ caractérise la délocalisation électronique. Pourtant les incréments inférieurs à celui du benzène - d'où les valeurs de Λ' positives - laisseraient supposer que la conjugaison dans ces composés est inférieure à celle du benzène alors que l'étude des moments dipolaires a mis en évidence l'exaltation importante de la conjugaison dans ces composés.

Chaque molécule ne diffère de la suivante que par la nature du substituant R^2 ou du substituant X en para sur le cycle. Les essais pour tenter d'interpréter les variations de Λ d'un composé à l'autre ont été décevants.

De plus, puisque le déplacement chimique, le moment dipolaire et la susceptibilité magnétique caractérisent les propriétés électroniques des molécules, on peut supposer une relation entre ces propriétés. (Nous avons déjà observé que le moment d'interaction varie linéairement avec le déplacement chimique du proton vinylique). Mais on ne retrouve pas de corrélation entre Λ' d'une part, δ ou ΔM d'autre part (figure 17).

Il semble donc que l'incrément Λ , représentant la somme de divers effets soit difficile à interpréter.

Comme pour les moments dipolaires dans la série des dérivés substitués en para avec $R^2 = H$, nous avons calculé l'écart $\Delta\chi_M$ à l'additivité $XC_6H_5 + C_6H_5Y$.

$$\chi_{M_{cal}} = \overline{\chi}_{M_{exp}} \text{ de X dans } X\phi + \overline{\chi}_{M_{exp}} \text{ de } \phi HC = C(CN)_2$$

$$\Delta\chi_M = \overline{\chi}_{M_{exp}} - \chi_{M_{cal}}$$

Les $\Delta\chi_M$ représentant ainsi les écarts à une systématique plus étroite, sont plus significatifs que les incréments Λ . Bien que les valeurs de $\Delta\chi_M$ soient faibles et parfois de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales on constate que pour l'ensemble de la série (X allant de NO_2 à $N(CH_3)_2$), $\Delta\chi_M$ varie dans le même sens que le moment d'interaction et le déplacement chimique du proton vinylique (figures 18 et 19).

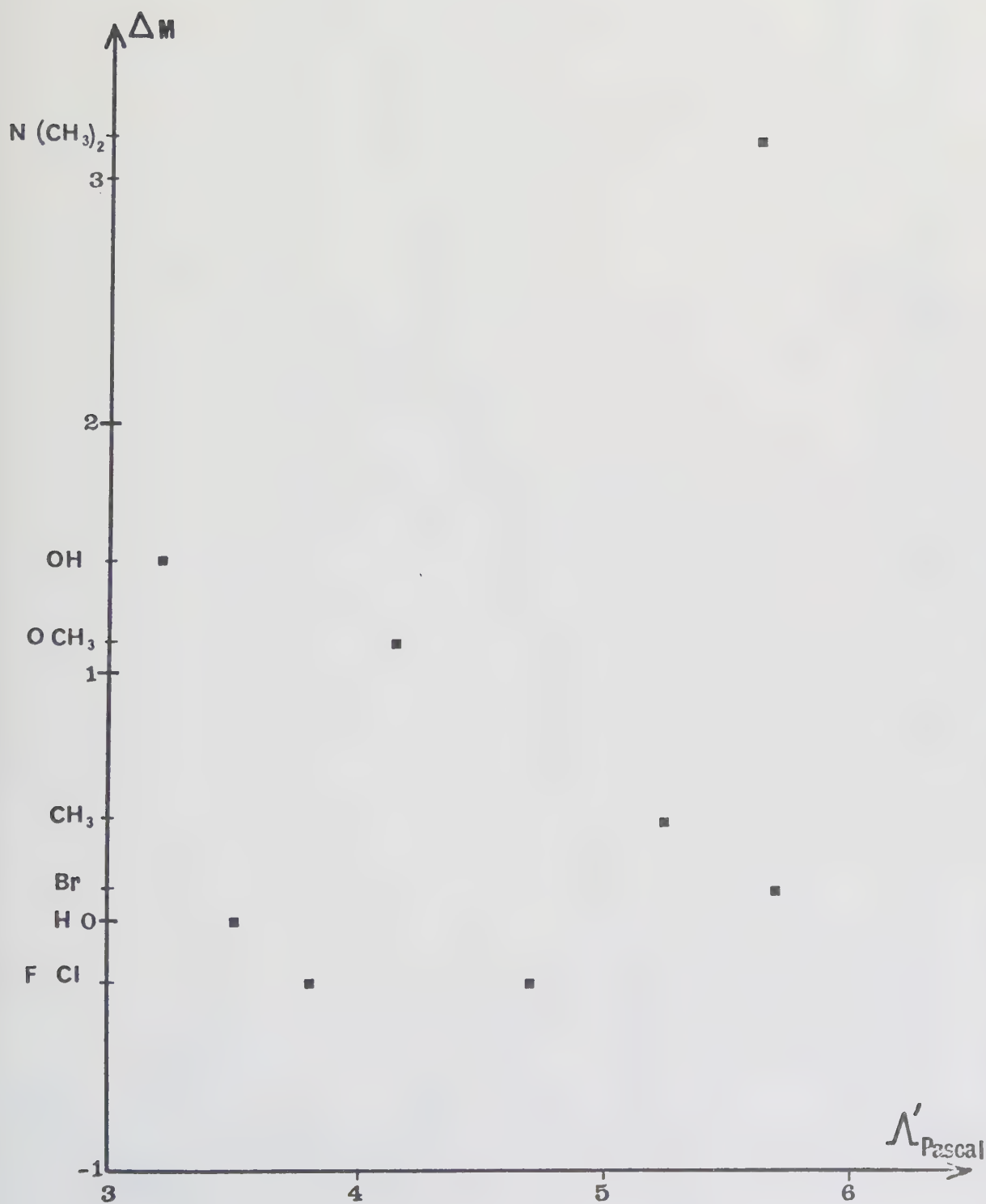


Figure 17

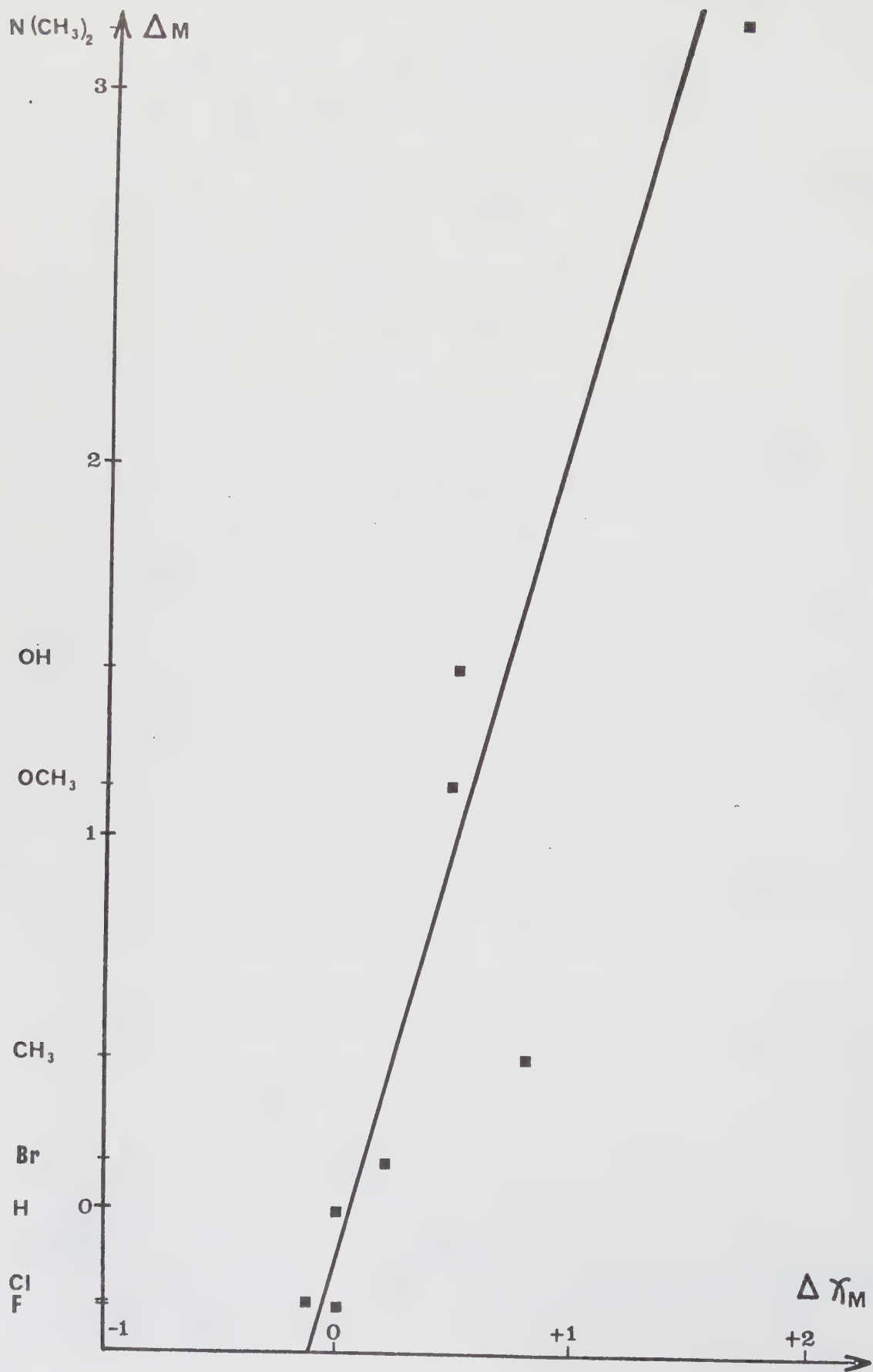


Figure 18

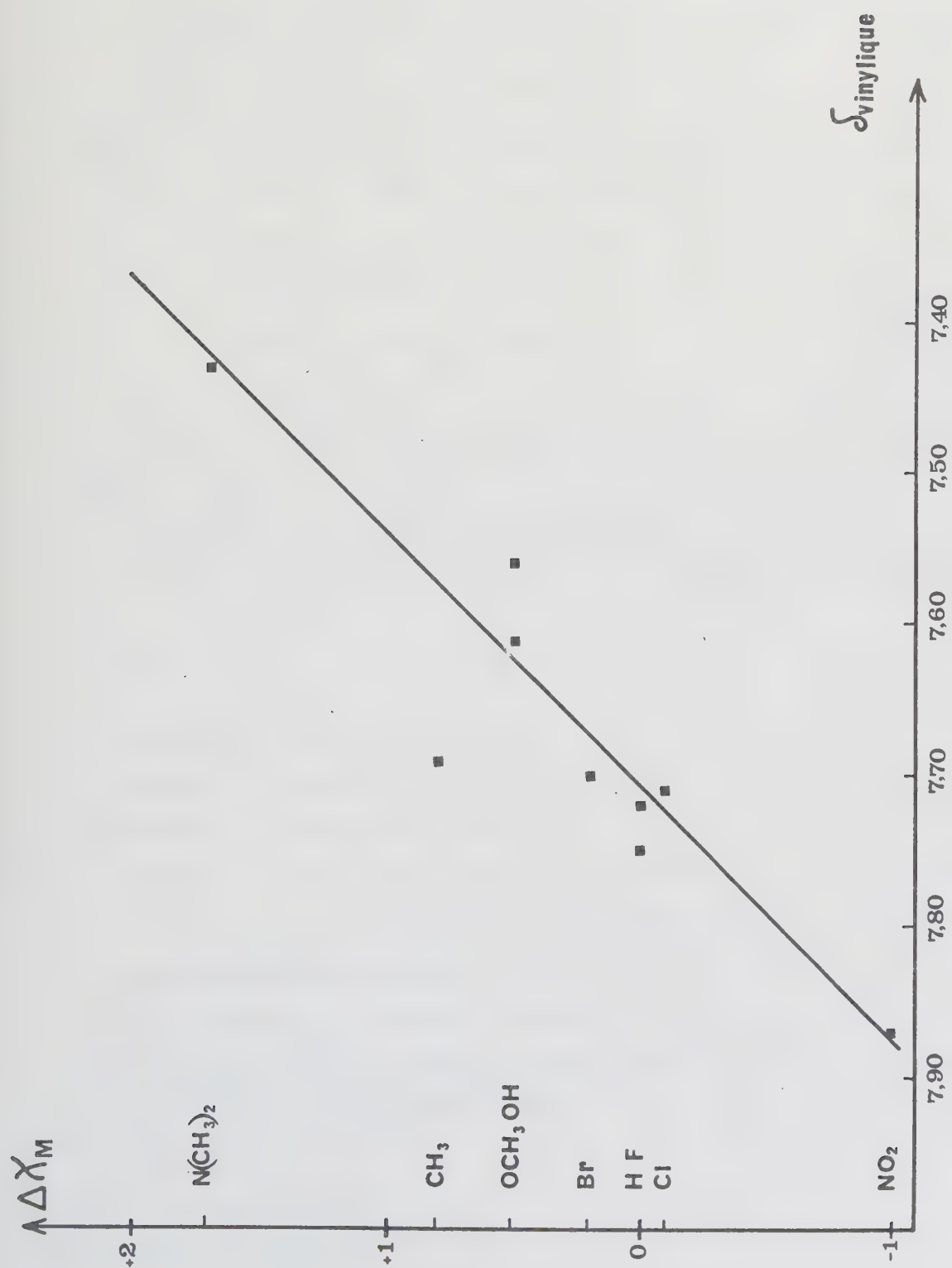


Figure 19

34

COMPOSES		N°	Λ'_{Pascal}	$\Delta\chi_M$	ΔM
$R^1 = C_6H_5$	$R^2 = H$	6	+1,8	0	0
$R^1 = pFC_6H_4$	$R^2 = H$	11	+0,1	0	-0,26
$R^1 = pClC_6H_4$	$R^2 = H$	12	+2,0	-0,1	-0,25
$R^1 = pBrC_6H_4$	$R^2 = H$	13	+4,7	0,2	0,13
$R^1 = pCH_3C_6H_4$	$R^2 = H$	14	+3,3	0,80	0,42
$R^1 = pOCH_3C_6H_4$	$R^2 = H$	15	+0,9	0,5	1,13
$R^1 = pOHC_6H_4$	$R^2 = H$	16	+0,9	0,5	1,45
$R^1 = pN(CH_3)_2C_6H_4$	$R^2 = H$	17	+6,35	1,7	3,16
$R^1 = pNO_2C_6H_4$	$R^2 = H$	18	+3,5	-1	

Les valeurs positives de ΔM correspondent à une exaltation du moment dipolaire, les valeurs positives de $\Delta\chi_M$ à une dépréciation de la susceptibilité magnétique.

— Conclusion

Nos résultats permettent naturellement de retrouver un accord général avec les systématiques magnétochimiques ; mais l'examen du diamagnétisme propriété additive globale, est beaucoup moins adapté que l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire ou même celle des moments dipolaires pour l'étude des effets électroniques dus à un substituant sur un squelette moléculaire donné. Pourtant l'examen des $\Delta\chi_M$ dans la série des dinitriles, qui a été possible en poussant la précision des mesures à la limite des possibilités expérimentales, indique que la substitution par des radicaux allant de NO_2 à $N(CH_3)_2$, entraîne pour la susceptibilité magnétique un "incrément" variant de façon concomitante avec les δ de RMN et le moment d'interaction ΔM .

3.2.2 ——— Calcul de ΔK_{London}

3.2.2.1 ——— Choix des paramètres relatifs aux hétéroatomes

Ce calcul a été fait pour les composés n° 6, 7, 9, 10, 12, 14 et 16.

Ces molécules contiennent des hétéroatomes. L'équation séculaire 3.7 est encore valable à condition de modifier les paramètres ϵ_{Ox} et $\beta_{\text{C-x}}$ relatifs à ces atomes. On relie en général ces paramètres aux intégrales ϵ_{OC} et $\beta_{\text{C-C}}$ du carbone par les relations suivantes :

$$\epsilon_{\text{Ox}} = \epsilon_{\text{OC}} + H_{\text{x}} \beta_{\text{C-C}} \quad (3.20)$$

$$\beta_{\text{C-x}} = L_{\text{C-x}} \beta_{\text{C-C}}$$

Le problème consiste à déterminer, pour chaque hétéroatome, les quantités H_{x} et $L_{\text{C-x}}$ pour lesquelles on trouve dans la littérature un grand nombre de valeurs.

Certains auteurs, comme GYOERFLY ^[93] et COULSON ^[94] admettent que H_{x} est proportionnel à la différence des électronégativités :

$$H_{\text{x}} = h_{\text{x}} (X_{\text{x}} - X_{\text{C}}) \quad (3.21)$$

On prend souvent $h_{\text{x}} = 1$ ^[95] ^[96].

SANDORFY ^[97] admet que H_{x} est proportionnel au rapport des électronégativités :

$$H_{\text{x}} = h'_{\text{x}} \frac{X_{\text{x}}}{X_{\text{C}}} \quad (3.22)$$

et que $L_{\text{C-x}}$ dépend de la longueur R de la liaison C-x

$$L_{\text{C-x}} = \left(\frac{R_{\text{C-C}}}{R_{\text{C-x}}} \right)^4 \quad (R_{\text{C-C}} \text{ dans le benzène}) \quad (3.23)$$

Nous avons fait deux séries de calculs :

1) — Dans la première série nous appliquons à l'azote, l'oxygène et le chlore, la formule :

$$H_{\text{x}} = \frac{1}{3} (X_{\text{x}} - X_{\text{C}})$$

On retrouve ainsi approximativement les valeurs de H_x obtenues par SANDORFY ^{|97|}.

La formule 3.23 donne L_{C-x} .

On obtient ainsi :

	H_x	L_{C-x}
N	0,231	2,06
O	0,379	0,89
Cl	0,214	0,38

2) — Dans la deuxième série de calculs nous appliquons à ces trois hétéroatomes la formule :

$$H_x = X_x - X_C$$

et nous prenons les mêmes valeurs pour L_{C-x}

	H_x
N	0,7
O	1,15
Cl	0,65

Dans chacune de ces séries :

1) — Nous avons refait les calculs pour les molécules comprenant un atome d'oxygène ou un atome de chlore en prenant pour l'azote les valeurs données précédemment et pour l'oxygène et le chlore les valeurs indiquées par STREITWIESER ^{|96|}

$$\begin{array}{ll} H_O = 1 & L_{C-O} = 0,8 \\ H_{Cl} = 2 & L_{C-Cl} = 0,4 \end{array}$$

2) — Calculé la susceptibilité des composés comprenant un groupe méthyl ^{|96|}

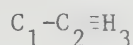
- a). en considérant CH_3 comme un hétéroatome :

$$\begin{array}{ll} H_{CH_3} = 2 & L_{C-CH_3} = 0,7 \end{array}$$

- b). en ne tenant compte que de l'effet inductif de CH_3 :

$$H_{\text{CH}_3} = -0,5 \quad L_{\text{C}-\text{CH}_3} = 0$$

- c). en tenant compte de l'effet inductif et de l'hyperconjugaison :



$$H_{\text{C}_1} = -0,1 \quad L_{\text{C}_1-\text{C}_2} = 0,8$$

$$H_{\text{H}_3} = -0,5 \quad L_{\text{C}_2\equiv\text{H}_3} = 3$$

Les valeurs ainsi obtenues pour ρ_{London} et $r_{\text{théorique}}$ sont données dans le *Tableau 35*.

Rappelons que :

$$\rho_{\text{London}} = \frac{\Delta K_{\text{London}} \text{ du composé étudié}}{\Delta K_{\text{London}} \text{ C}_6\text{H}_6} \quad \Delta K_{\text{London}} \text{ C}_6\text{H}_6 = 1,293 \cdot 10^{-17} \beta$$

$$r_{\text{théor}} = \frac{\Lambda_{\text{théor}} \text{ du composé étudié}}{\Lambda_{\text{théor}} \text{ C}_6\text{H}_6} = \frac{\frac{1}{3} \Delta K_{\text{London}} + 0,776 \cdot 10^{-18} \text{ E}}{5,86 \cdot 10^{-18} \beta}$$

$$r_{\text{exp}} = \frac{\Lambda_{\text{exp}}}{\Lambda_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6} \quad \Lambda_{\text{exp}} \text{ C}_6\text{H}_6 = -15,1 \cdot 10^{-6}$$

3.2.2.2 ——— Résultats

Les résultats des calculs donnés dans le *Tableau 35* montrent que la variation des paramètres relatifs aux hétéroatomes ne change pas les valeurs de ρ_{London} , exception faite pour le composé 16 dans le cas où $H_o = 0,379$ pour lequel ρ_{London} est inférieur aux valeurs obtenues dans les trois autres cas.

Pour chaque composé nous avons fait la moyenne des différentes valeurs obtenues pour ρ_{London} et $r_{\text{théorique}}$. On ne tient pas compte des résultats correspondant à $H_o = 0,379$ (*Tableau 36*).

35

R ¹	R ²	H _x	L _{C-x}	Série	ρ _{London}	E _R /β	r _{théor}
φ	H	H _N = 0,231	L _{CN} = 2,06	1	0,901	3,07	1,068
		H _N = 0,7	L _{CN} = 2,06	2	0,896	3,09	1,067
<u>6</u>							
φ	φ	H _N = 0,231	L _{CN} = 2,06	1	1,826	5,48	2,067
		H _N = 0,7	L _{CN} = 2,06	2	1,818	5,50	2,065
<u>10</u>							
pClφ	H	H _{Cl} = 2	L _{C-Cl} = 0,4	1	0,894	3,12	1,071
				2	0,889	3,14	1,069
		H _{Cl} = 0,214	L _{C-Cl} = 0,38	1	0,843	3,18	1,041
				2	0,868	3,17	1,058
<u>12</u>							
pOHφ	H	H _O = 1	L _{C-O} = 0,8	1	0,829	3,37	1,055
				2	0,815	3,39	1,048
		H _O = 0,379	L _{C-O} = 0,89	1	0,701	3,58	0,989
				2	0,804	3,44	1,047
<u>16</u>							
pCH ₃ φ	H	Modèle hétéroatome		1	0,881	3,22	1,075
				2	0,871	3,25	1,071
		Modèle inductif		1	0,876	3,06	1,050
				2	0,864	3,09	1,044
		Modèle inductif et hyperconjugaison		1	0,888	3,22	1,080
				2	0,881	3,24	1,078
<u>14</u>							
φ	CH ₃	Modèle hétéroatome		1	0,905	3,24	1,095
				2	0,904	3,27	1,098
		Modèle inductif		1	0,908	3,08	1,076
				2	0,909	3,13	1,083
		Modèle inductif et hyperconjugaison		1	0,903	3,23	1,092
				2	0,901	3,26	1,094
<u>7</u>							

	<chem>C=C</chem> 5	<chem>C=C</chem> 6	<chem>C=C</chem> 7	<chem>C=C</chem> 9
r_{exp}	1	0,768	0,893	1,85
$r_{\text{théor}}$	0,99	1,068	1,089	2,00
ρ_{London}	0,919	0,898	0,905	1,856

	<chem>C=C</chem> 10	<chem>C=C</chem> 12	<chem>C=C</chem> 14	<chem>C=C</chem> 16
r_{exp}	1,762	0,687	0,652	0,785
$r_{\text{théor}}$	2,066	1,059	1,066	1,050
ρ_{London}	1,822	0,873	0,877	0,816

Les valeurs relatives aux composés 5 et 9 ont été calculées par Hوران [28]

Les valeurs relatives aux composés 5 et 9 ont été calculées par HOARAU [28].

D'après les travaux de cet auteur, nous avons vu (Tableau 31) que dans l'expression 3.17 le terme proportionnel à l'énergie de résonance a pour effet de rapprocher les valeurs théoriques des valeurs expérimentales. Ainsi pour le styrolène 5 $r_{\text{théor}}$ et r_{exp} ont les mêmes valeurs alors que ρ_{London} leur est inférieur.

Pour le composé 9, HOARAU attribue la dépréciation de r_{exp} au fait que cette molécule n'est pas plane.

Toutes les molécules que nous étudions se caractérisent, contrairement aux résultats obtenus par HOARAU [28] et CARALP [27], par des valeurs de r_{exp} inférieures à celles de ρ_{London} , d'où, *a fortiori*, des termes $r_{\text{théorique}}$ qui ne correspondent pas du tout au r_{exp} . De plus, les variations de r_{exp} et ρ_{London} ne suivent pas le même ordre.

Pour les composés 7 et 10 nous pourrions invoquer, comme HOARAU pour le composé 9, le fait que ces molécules ne sont pas planes.

Mais pour les composés 6, 12, 14 et 16 qui sont plans r_{exp} est encore bien inférieur à ρ_{London} . Ce désaccord entre valeurs théoriques et expérimentales pourrait s'expliquer par le choix des paramètres H_x et L_{C-x} relatifs aux hétéroatomes ; pourtant nous avons obtenu les mêmes résultats pour les diverses valeurs choisies pour ces paramètres.

Le désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales peut s'expliquer :

1) - par les calculs :

. Nous n'avons pas tenu compte des intégrales de recouvrement ni de toutes les intégrales de résonance,

. La méthode de LONDON néglige certains termes de la contribution des électrons π à la contribution diamagnétique. Mais notons que d'après HOARAU [27] ces termes ne représentent que 10 % de la contribution totale des électrons π .

. Dans le terme r_{exp} intervient une contribution des électrons σ dont nous ne tenons pas compte dans $r_{\text{théor}}$.

2) - par la signification de l'incrément Δ qui, comme nous l'avons vu (§ 4.1) caractérise mal la délocalisation électronique pour nos composés.

Devant ces incertitudes nous n'avons pas essayé de faire des calculs plus approfondis.

4 — Anisotropie Cristalline et Moléculaire du Durène, de l'Iododurène, du Chlorodurène et de l' α -cyanocinnamonnitrile

— Introduction

La conjugaison importante dans les molécules étudiées et sa variation avec la substitution en R^2 et en para sur le phényle a été mise en valeur par l'étude des moments dipolaires. Si la susceptibilité moyenne est peu sensible à la conjugaison on sait que cette dernière provoque une exaltation très importante du diamagnétisme perpendiculairement au plan des molécules aromatiques ; exaltation que l'on peut mettre en évidence par la détermination de l'anisotropie moléculaire.

Mais cette détermination nécessite la connaissance de la position des molécules dans le cristal. Parmi les trois séries de composés étudiés, seule la structure cristallographique de l' α -cyanocinnamonnitrile a pu être déterminée au Laboratoire [16]. Ce composé est donc le seul de ces trois séries dont nous ayons mesuré l'anisotropie cristalline.

L'appareil construit au Laboratoire pour les mesures d'anisotropie d'après N. LUMBROSO [29] a été mis au point en étudiant le durène, composé dont l'anisotropie est connue [30], l'iododurène et le chlorodurène, molécules plus simples et dont on dispose facilement de monocristaux au Laboratoire. L'anisotropie moléculaire et la variation de l'anisotropie cristalline avec la température, liée à la variation de l'amplitude d'oscillation des molécules dans les cristaux et à l'anisotropie de dilatation de ces cristaux, devraient nous permettre de compléter les résultats déjà obtenus au Laboratoire pour ces trois composés.

Dans la première partie de ce chapitre, nous donnerons, pour ces quatre composés, les résultats de l'anisotropie cristalline mesurés à température ordinaire et à 80°K. La variation observée ne pourra être interprétée qu'après détermination de la structure cristallographique de ces molé-

cules à basse température (une étude a été faite par CHARBONNEAU |⁹⁸| pour le chlorodurène à 103°K, mais seulement à deux dimensions).

Dans la deuxième partie du chapitre 4 nous tenterons de calculer, pour les molécules étudiées, les susceptibilités moléculaires principales K_1 , K_2 , K_3 , à partir des susceptibilités principales cristallines déterminées à température ordinaire. Notons que les vraies valeurs des susceptibilités principales moléculaires, qui ne varient pas avec la température, sont celles déterminées à partir des susceptibilités cristallines mesurées à basse température.

Chapitre 4

4.1 ——— GENERALITES

4.2 ——— PARTIE EXPERIMENTALE

4.3 ——— ANISOTROPIE CRISTALLINE - DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES
PRINCIPALES CRISTALLINES χ_1, χ_2, χ_3

4.3.1 ——— Iododurène

4.3.2 ——— Durène

4.3.3 ——— Chlorodurène

4.3.4 ——— α -cyanocinnamonnitrile

4.4 ——— ANISOTROPIE MOLECULAIRE - DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES
PRINCIPALES MOLECULAIRES K_1, K_2, K_3

4.4.1 ——— Méthode de calcul

4.4.2 ——— Résultats

Conclusion

4.1 ——— GENERALITES

Nous avons déjà vu (§ Définitions, chapitre 3), que dans le cas d'une substance anisotrope, le moment magnétique $\vec{M}$ et le champ $\vec{H}$ ne sont pas parallèles et sont liés par un tenseur du second ordre ou tenseur des susceptibilités.

Soit un référentiel trirectangle Oxyz et H_x, H_y, H_z les composantes du champ suivant Ox, Oy et Oz. Les trois composantes du moment magnétique $\vec{M}$ sont données par :

$$M_x = \chi_{xx} H_x + \chi_{yx} H_y + \chi_{zx} H_z$$

$$M_y = \chi_{xy} H_x + \chi_{yy} H_y + \chi_{zy} H_z$$

$$M_z = \chi_{xz} H_x + \chi_{yz} H_y + \chi_{zz} H_z$$

Les neuf coefficients χ_{kl} qui forment le tenseur des susceptibilités dépendent du trièdre de référence considéré.

Soient χ_{kl} ces coefficients dans le référentiel Oxyz et

χ_{ij} ces coefficients dans le référentiel Ox'y'z'

χ_{ij} et χ_{kl} sont reliés par l'expression :

$$\chi_{ij} = \sum_{kl} \alpha_{ik} \alpha_{kl} \chi_{kl} \quad (4.1)$$

α_{ik} et α_{kl} sont les neuf cosinus directeurs liant les trièdres Oxyz et Ox'y'z'.

La symétrie dans les cristaux et le fait que le tenseur soit symétrique ($\chi_{kl} = \chi_{lk}$) réduisent le nombre des composantes de ce tenseur.

Il existe un référentiel et un seul pour lequel le tenseur des susceptibilités se réduit aux termes diagonaux $\chi_{xx}, \chi_{yy}, \chi_{zz}$ appelés couramment χ_1, χ_2, χ_3 ; lorsque le champ est dirigé suivant un des axes de ce référentiel $\vec{M}$ et $\vec{H}$ sont parallèles. Ces axes sont appelés axes principaux d'aimantation du cristal. χ_1, χ_2, χ_3 désignent à la fois les axes principaux et les susceptibilités principales du cristal.

Si la position des molécules dans le cristal est connue, on peut, à partir des susceptibilités cristallines χ_1, χ_2, χ_3 , calculer les susceptibilités K_1, K_2, K_3 de la molécule elle-même.

N. LUMBROSO-BADER ^[29] a observé que l'anisotropie cristalline variait avec la température alors que la susceptibilité moyenne est indépendante de la température ^[28]. Elle attribue ces variations aux oscillations thermiques des molécules dans les cristaux et à la dilatation anisotrope de ces cristaux. L'anisotropie moléculaire est donc comme χ_M indépendante de la température. Les vraies valeurs de K_1 , K_2 , K_3 sont celles calculées à partir des susceptibilités cristallines déterminées à basse température. Les valeurs de K_1 , K_2 , K_3 calculées à température ordinaire sont approchées.

Les composés étudiés cristallisent dans le système monoclinique excepté l'iododurène qui cristallise dans le système orthorhombique. Avant d'exposer les résultats, rappelons, dans ces deux cas, quelles sont les grandeurs magnétiques cristallines accessibles par l'expérience.

Les résultats que l'on peut obtenir à partir des mesures des susceptibilités cristallines dépendent du système cristallin, en particulier du degré de symétrie du cristal.

Dans le système orthorhombique les trois axes binaires sont les axes magnétiques principaux du cristal. Une mesure faite en suspendant le cristal suivant un de ces axes donne directement la différence des susceptibilités principales suivant les deux autres axes.

Dans le système monoclinique, le référentiel cristallographique est Oabc. L'axe binaire Ob est un axe magnétique principal du cristal. Nous désignerons pas χ_2 la susceptibilité correspondante. Les calculs nécessitant un référentiel trirectangle, on choisit pour référentiel cristallin le trièdre Oabc' ou Oa'bc suivant que dans le cristal le plan (001) (cas du durène) ou (100) (cas de l' α -cyanocinnamonnitrile) est facilement repérable.

Dans le plan Oac on désigne par χ_1 l'axe de plus grande susceptibilité en valeur algébrique et par ϕ l'angle $(O\chi_1, Oa)$.

Suivant les suspensions, les anisotropies mesurées sont les suivantes :

Suspension suivant :	anisotropies mesurées :
l'axe b	$(\chi_1 - \chi_3)$ et l'angle ϕ
l'axe a ou l'axe a'	$(\chi_{c'c} - \chi_2)$ ou $(\chi_{cc} - \chi_2)$
l'axe c' ou l'axe c	$(\chi_{aa} - \chi_2)$ ou $(\chi_{a'a'} - \chi_2)$

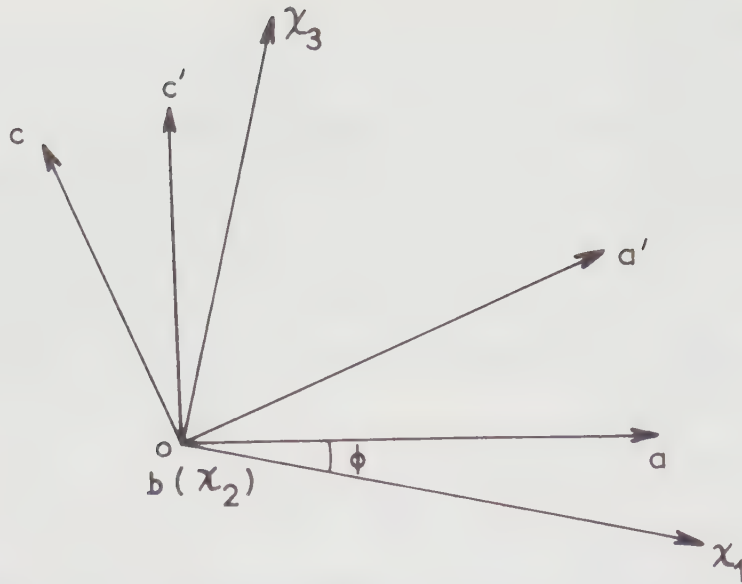


Figure 20

Il est possible d'exprimer les anisotropies $\chi_1 - \chi_2$, $\chi_2 - \chi_3$ et $\chi_1 - \chi_3$ en fonction de ces grandeurs mesurées. Nous donnerons pour chaque cas les expressions correspondantes.

Le calcul des susceptibilités cristallines χ_1 , χ_2 , χ_3 nécessite une donnée supplémentaire. Nous utiliserons la valeur de la susceptibilité moyenne $\chi_M = \frac{1}{3} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)$.

4.2 ————— PARTIE EXPERIMENTALE

Soit un cristal diamagnétique suspendu suivant la direction d'un de ses axes cristallins par un fil de quartz très fin (10 à 20 μ). Le fil est fixé à une tête de torsion graduée. Cette tête de torsion permet de placer le cristal de telle sorte que l'axe magnétique de plus grande susceptibilité dans le plan horizontal soit parallèle au champ. Le cristal est ainsi dans une position d'équilibre et reste immobile lorsque l'on applique le champ. Si on tourne alors la tête graduée d'un angle θ , le couple dû à l'anisotropie s'oppose au couple de torsion mécanique et le cristal tourne dans le même sens d'un angle θ inférieur à α .

L'équation du mouvement s'écrit :

$$C(\alpha - \theta) = \frac{1}{2} \frac{m}{M} H^2 (\Delta\chi) \sin 2\theta$$

C constante de torsion du fil de quartz

m masse du cristal

M masse molaire du cristal

H champ magnétique

$\Delta\chi$ anisotropie dans le plan horizontal.

Le couple dû à l'anisotropie est maximum pour un angle θ de 45° alors que le couple de torsion continue à croître. Une augmentation infime de l'angle θ provoque le brusque retour du cristal à sa position d'équilibre.

A cet angle θ correspond une valeur critique α_C de l'angle de rotation à partir de laquelle l'équilibre du cristal devient instable ; une augmentation infime de cet angle provoque une brusque rotation du cristal

$$C(\alpha_C - \frac{\pi}{4}) = \frac{1}{2} \frac{m}{M} H^2 \Delta\chi$$

La mesure de l'angle critique α_C permet donc de déterminer l'anisotropie $\Delta\chi$.

Nous avons construit au Laboratoire, un appareil de mesure des anisotropies cristallines suivant les indications données par N. LUMBROSO [29]. On élimine la détermination de la constante de torsion du fil et celle de l'intensité du champ magnétique en faisant des mesures relatives.

Le composé de référence est le pyrène qui cristallise dans le système monoclinique. Le pyrène ne se sublime pas à température ordinaire et il est facile d'en obtenir de beaux monocristaux très clairs par évaporation lente de solutions dans le toluène. Les cristaux dont les arêtes sont nettes se présentent comme il est indiqué sur la figure 21.

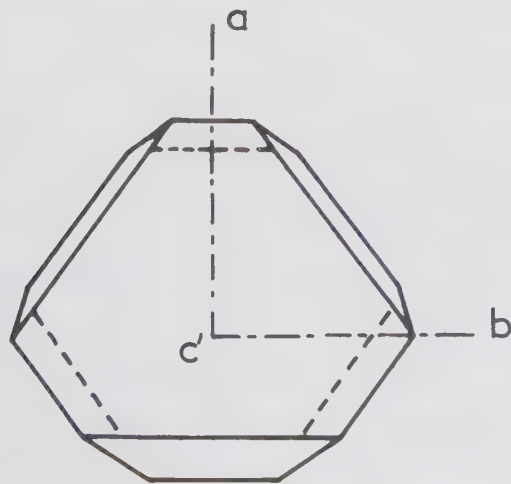


Figure 21

Pour étalonner le fil de quartz, le cristal est suspendu suivant la direction de l'axe b. La valeur de l'anisotropie mesurée est alors $|^{91}|$:

$$\Delta\chi = \chi_1 - \chi_3 = 95,6$$

Les mesures d'anisotropies sont longues et délicates mais particulièrement reproductibles.

La préparation et l'orientation des monocristaux aux rayons X n'ont pas posé de problèmes pour les composés étudiés.

Etant donnés les fils très fins utilisés, le montage du cristal dans une direction déterminée et les manipulations fil-cristal sont très délicates. Mais la principale difficulté était due à la sublimation de certains composés étudiés : l'ensemble fil-cristal devait être pesé juste avant la mesure et immédiatement après la mesure. De plus, le cristal se détachait souvent avant la fin de la mesure.

Les résultats obtenus sont très reproductibles : pour une même suspension on retrouve la même valeur de l'angle de rotation α_C à quelques degrés près, α_C pouvant atteindre 160° . Dans l'étude de chaque composé nous indiquerons la précision obtenue.

4.3 ——— ANISOTROPIE CRISTALLINE - DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES CRISTALLINES χ_1, χ_2, χ_3 A TEMPERATURE ORDINAIRE ET A 80°K

4.3.1 ——— Iododurène

La structure cristallographique de l'iododurène a été déterminée au Laboratoire par DELUGEARD et SANQUER $|^{99}|$. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique. Son groupe spatial est $P 2_1 2_1 2_1$. Sa maille élémentaire, qui contient 4 molécules, est définie par les valeurs suivantes :

$$a = 15,20 \text{ \AA} \quad b = 5,55 \text{ \AA} \quad c = 11,98 \text{ \AA}$$

4.3.1.1 ——— Résultats expérimentaux

Les mesures ont été faites sur 5 monocristaux différents obtenus par la méthode de Brigdmann et pesant de 80 à 450 mmg. Les axes magnétiques coïncidant avec les axes cristallographiques, les suspensions

suivant les axes a, b et c donnent directement $\chi_3 - \chi_2$, $\chi_1 - \chi_3$ et $\chi_1 - \chi_2$.

Les résultats expérimentaux donnés en indiquant la dispersion des valeurs obtenues sur les différents cristaux et suspensions sont les suivants :

Température ordinaire	80°K
$\chi_3 - \chi_2 = 3,69$ (une seule mesure)	$\chi_3 - \chi_2 = 2,70$
$\chi_1 - \chi_3 = 12,86 \pm 0,01$	$\chi_1 - \chi_3 = 14,31 \pm 0,01$
$\chi_1 - \chi_2 = 16,53 \pm 0,05$	$\chi_1 - \chi_2 = 17,00 \pm 0,05$

4.3.1.2 ——— Précision des mesures

L'erreur de mesure est très faible lorsque la suspension du cristal suivant un de ses axes conduit directement à la mesure de la différence de deux susceptibilités principales. Pour un écart de suspension ϵ l'anisotropie est en effet multipliée par le facteur $1 - \epsilon^2$.

Tel est le cas des trois suspensions dans un cristal orthorhombique et dans la suspension suivant b dans un cristal monoclinique.

4.3.1.3 ——— Cohérence des résultats

Des mesures suivant deux axes suffiraient à faire les calculs. Nous avons cependant effectué des mesures suivant les trois axes afin de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux : on vérifie que la somme de $(\chi_3 - \chi_2)$ et $(\chi_1 - \chi_3)$ donne bien $(\chi_1 - \chi_2)$ à la température ordinaire et à basse température.

4.3.1.4 ——— Calcul des susceptibilités principales χ_1 , χ_2 , χ_3

Les résultats précédents et la valeur de la susceptibilité moyenne que nous avons mesurée $\chi_M = -139,44$ permettent de calculer χ_1 , χ_2 , χ_3

Température ordinaire	80°K
$\chi_1 = -129,64 \pm 0,4$	$\chi_1 = -129,00 \pm 0,4$
$\chi_2 = -146,17 \pm 0,4$	$\chi_2 = -146,01 \pm 0,4$
$\chi_3 = -142,51 \pm 0,4$	$\chi_3 = -143,31 \pm 0,4$

REMARQUE — Le deuxième chiffre après la virgule n'a de sens que lorsque l'on considère la différence entre les résultats obtenus à la température ordinaire et à 80°K.

4.3.2 ——— Détermination des susceptibilités principales cristallines χ_1, χ_2, χ_3 du durène

L'anisotropie du durène a déjà été déterminée par KRISHNAN $|^{30}||^{100}|$ dont nous donnerons les valeurs ultérieurement.

La structure cristallographique du durène a été déterminée d'abord par ROBERTSON $|^{101}|$ puis précisée récemment par PRINCE et Coll. $|^{102}|$. Il cristallise dans le système monoclinique. Son groupe spatial est $P 2_1/a$. Sa maille élémentaire qui contient 2 molécules est définie par les valeurs suivantes :

$$a = 11,57 \text{ \AA} \quad b = 5,77 \text{ \AA} \quad c = 7,03 \text{ \AA} \quad \beta = 112,93^\circ$$

Les cristaux ont été obtenus par la méthode de Bridgmann. L'axe de croissance est b et le cristal se clive facilement suivant le plan (001).

Nous avons déjà noté § 4.2 les difficultés rencontrées pour le durène et ses dérivés, dues à la sublimation de ces composés et les précautions particulières prises pour les mesures les concernant.

Les mesures ont été faites sur 5 monocristaux différents pesant de 100 à 250 mmg.

Nous avons effectué les suspensions suivant les axes a , b et c' .

Ces suspensions permettent les mesures suivantes :

axe a : anisotropie $\chi_{c'c'} - \chi_2$

axe b : anisotropie $\chi_1 - \chi_3$ et angle ϕ

axe c' : anisotropie $\chi_{aa} - \chi_2$

4.3.2.1 ——— Les résultats expérimentaux sont les suivants :

Toutes les valeurs mesurées sont données en indiquant la dispersion des résultats obtenus sur les différents cristaux et les différentes suspensions.

== *Suspension suivant b :*

Rappelons que par définition, l'axe χ_1 est, dans le plan Oac , l'axe de plus petite susceptibilité en valeur absolue. Le cristal se place de telle manière que cet axe soit dirigé suivant le champ. L'angle ϕ est l'angle formé par les axes a et χ_1 .

On obtient les valeurs suivantes :

	ϕ^*	$\chi_1 - \chi_3$
Température ordinaire	92°9/10	36,83 $\pm$ 0,05
80°K	94°	38,25 $\pm$ 0,05

Les axes χ_1 et χ_3 sont donc disposés comme il est indiqué sur la figure 22.

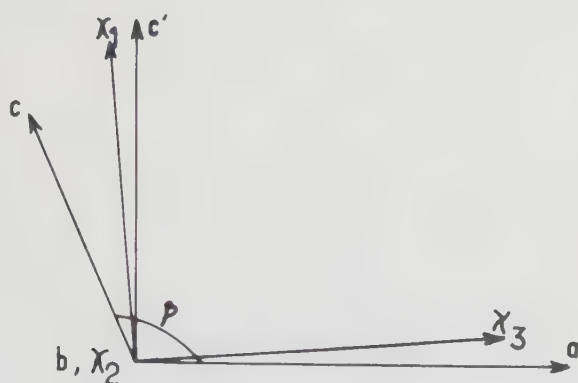


Figure 22

== Suspension suivant a :

Dans le plan boc' , $\chi_{c'c'}$ est l'axe de plus petite susceptibilité en valeur absolue. On mesure donc $\chi_{c'c'} - \chi_2$

Température ordinaire	$\chi_{c'c'} - \chi_2 = 29,90 \pm 0,1$
80°K	$\chi_{c'c'} - \chi_2 = 31,22 \pm 0,1$

== Suspension suivant c' :

Dans le plan aob , χ_2 est l'axe de plus petite susceptibilité en valeur absolue. On mesure donc $\chi_2 - \chi_{aa}$.

Température ordinaire	$\chi_2 - \chi_{aa} = 6,98$
80°K	$\chi_2 - \chi_{aa} = 7,00$

* De façon générale, l'erreur sur ϕ est de l'ordre de 1 à 2/10 de degré.

N'ayant réalisé dans ce cas que deux suspensions pour deux cristaux différents, nous ne pouvons donner la dispersion des résultats. (Les deux valeurs mesurées étaient 6,96 et 7,01). Mais dans le § 4.3.2.3 nous calculons et discutons l'erreur faite pour chaque type de suspension.

4.3.2.2 — Equations permettant le calcul des susceptibilités principales χ_1, χ_2, χ_3

Les deux référentiels $Oabc'$ et $O\chi_1\chi_2\chi_3$ sont liés par le système de cosinus directeur suivant :

	χ_1	χ_2	χ_3
a	$\cos \phi$	0	$-\sin \phi$
b	0	1	0
c'	$\sin \phi$	0	$\cos \phi$

Dans le référentiel $O\chi_1\chi_2\chi_3$, le tenseur des susceptibilités se réduit aux termes diagonaux χ_1, χ_2, χ_3 . Dans le référentiel $Oabc'$ il s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \chi_{aa} & 0 & \chi_{ac'} \\ 0 & \chi_{bb} & 0 \\ \chi_{ac'} & 0 & \chi_{c'c'} \end{vmatrix}$$

A partir de l'expression :

$$\chi_{jl} = \sum_{kl} \alpha_{kl} \alpha_{ij} \chi_{ki} \quad (4.1)$$

il est possible d'exprimer $\chi_1 - \chi_2$, $\chi_2 - \chi_3$ et $\chi_1 - \chi_3$ en fonction des grandeurs mesurées :

$$\chi_1 - \chi_2 = (\chi_1 - \chi_3) \sin^2 \phi + (\chi_{aa} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \cos^2 \phi + (\chi_{c'c'} - \chi_2) \quad (4.2)$$

$$\chi_2 - \chi_3 = (\chi_1 - \chi_3) \cos^2 \phi - (\chi_{aa} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \sin^2 \phi - (\chi_{c'c'} - \chi_2) \quad (4.3)$$

$$\chi_1 - \chi_3 = \frac{\chi_{aa} - \chi_{c'c'}}{\cos 2} \quad (4.4)$$

$$\chi_{ac'} = (\chi_1 - \chi_3) \frac{\sin 2\phi}{2\phi} \quad (4.5)$$

4.3.2.3 ——— Précision des mesures pour un cristal monoclinique

La principale erreur faite au cours des mesures provient d'un écart à la suspension des cristaux même pour un composé qui se sublime. (Nous avons noté les précautions particulières prises dans ce cas § 4.2).

== Suspension b :

Dans l'étude de l'iododurène, nous avons vu que cette erreur est faible. Il en est de même dans le système monoclinique pour les suspensions suivant l'axe b qui permettent de mesurer directement la différence de deux susceptibilités principales. Pour les trois composés étudiés qui cristallisent dans le système monoclinique, nous verrons en effet que les résultats sont particulièrement reproductibles d'un cristal à l'autre pour des suspensions suivant l'axe b.

== Suspensions a, a', c, c' :

Dans un cristal monoclinique on a d'autre part recours aux suspensions a et c' ou c et a'. Etudions alors l'erreur commise sur les mesures correspondantes.

Par exemple pour des suspensions a et c', cas du durène, les valeurs mesurées sont données par les expressions suivantes d'après 4.2 et 4.3 :

$$\chi_{c'c'} - \chi_2 = (\chi_3 - \chi_2) + (\chi_1 - \chi_3) \sin^2 \phi$$

$$\chi_{aa} - \chi_2 = (\chi_1 - \chi_2) + (\chi_3 - \chi_1) \sin^2 \phi$$

Un défaut de suspension suivant a ou c' conduit à une erreur sur les valeurs mesurées d'autant plus grande que $\chi_1 - \chi_3$ est plus élevée et que ϕ est voisin de 45° . On a en effet :

$$d(\chi_{c'c'} - \chi_2) = -d(\chi_{aa} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \sin 2\phi d\phi$$

A température ordinaire, nous avons obtenu les valeurs suivantes :

$$\chi_1 - \chi_3 = 36,83 \quad \phi = 92^\circ 9/10$$

$$\chi_{cc'} - \chi_2 = 29,90$$

$$\chi_2 - \chi_{aa} = 6,98$$

$$d'où \quad (\chi_1 - \chi_2) \sin 2\phi \, d\phi \sim -4 \, d\phi$$

Un écart de 2° sur la suspension du cristal, soit environ $1/30$ de radian, correspond donc à une erreur de $1/7$ d'unité sur la valeur mesurée. Soit :

$$\text{suspension a} : \chi_{c'c'} - \chi_2 = 29,90 \pm 0,15$$

$$\text{suspension c'} : \chi_2 - \chi_{aa} = 6,98 \pm 0,15$$

Ce qui correspond respectivement à des erreurs relatives de 0,5 et 2 % - évidemment d'autant plus grandes que la grandeur mesurée est plus petite.

Ces deux calculs sont faits pour un écart de 2° . Or il semble que, de manière générale, cet écart est plus élevé pour une suspension a' ou c' que pour une suspension a ou c. Pour l'une on suspend le cristal de telle manière que le fil de quartz soit perpendiculaire à une face, pour l'autre, parallèle à une arête. Un écart de suspension est plus difficile à apprécier dans le premier cas que dans le second.

Dans le cas du durène pour la mesure de $\chi_{c'c'} - \chi_2$, la dispersion des résultats pour les différents cristaux et suspensions est de $\pm 0,1$, ce qui est légèrement inférieur à l'erreur calculée pour le seul écart à la suspension : $\pm 0,15$. Celui-ci serait donc inférieur à 2° . Pour la mesure de $\chi_2 - \chi_{aa}$ elle serait au moins de 2° . On peut considérer que l'on a $\chi_2 - \chi_{aa} = 6,98 \pm 0,20$.

— Conclusion

Dans un cristal monoclinique, l'erreur de mesure de $\chi_1 - \chi_3$ est particulièrement faible. Pour les mesures faites suivant les suspensions a ou c, a' ou c', elle dépend de la valeur à mesurer, de la grandeur de $\chi_1 - \chi_3$,

de l'angle ϕ et de l'écart à la suspension, celui-ci étant plus faible dans le premier cas que dans le second.

Les différents résultats pour une série de cristaux ne sont donc pas obtenus avec la même précision. Nous avons cependant effectué le plus de suspensions possibles afin de vérifier leur compatibilité.

== Cohérence des résultats expérimentaux

Pour calculer $\chi_1 - \chi_2$ et $\chi_2 - \chi_3$, les deux suspensions suivant b et a suffisent. La suspension suivant l'axe c' conduit comme nous l'avons vu précédemment, à une plus grande incertitude sur le résultat. Nous utilisons cependant la valeur de $\chi_2 - \chi_{aa}$ pour vérifier la cohérence des résultats.

On peut en effet calculer une valeur de l'angle ϕ à partir de l'expression 4.4.

$$\cos 2\phi = \frac{(\chi_{aa} - \chi_2) - (\chi_{c'c'} - \chi_2)}{\chi_1 - \chi_3}$$

== Température ordinaire

$$\cos 2\phi_{\text{calculé}} = - \frac{36,88 \pm 0,3}{36,83 \pm 0,05}$$

La valeur de 2ϕ voisine de 180° et l'erreur sur le numérateur de cette expression ne nous permettent pas de calculer une valeur de l'angle ϕ .

Nous comparons alors les valeurs du cosinus de l'angle ϕ calculé et de l'angle ϕ mesuré en faisant apparaître dans les deux cas le terme 36,83 ; l'erreur sur ce terme est en effet beaucoup plus faible que l'erreur sur 36,88.

$$\phi_{\text{mesuré}} = 92^\circ 9/10 \qquad \cos 2\phi_{\text{mesuré}} = - \frac{36,65}{36,83}$$

On voit que 36,65 est bien dans la limite de l'erreur permise.

== 80°K

$$\phi_{\text{calculé}} = 93^\circ \qquad (\cos 2\phi = \frac{-38,22 \pm 0,3}{38,25 \pm 0,05})$$

$$\phi_{\text{mesuré}} = 94^\circ \quad (\cos 2\phi = \frac{-37,88}{38,25})$$

L'accord est moins bon qu'à température ordinaire. Remarquons qu'une erreur de 1° sur ϕ n'influe que très légèrement sur les valeurs des anisotropies cristallines (de l'ordre de 0,05 %). Cette erreur devient par contre appréciable pour le calcul de χ_{ac} , (4.5) utile à la détermination de K_1 , K_2 , K_3 . La mesure de ϕ devra donc être refaite pour la détermination des susceptibilités moléculaires à basse température.

4.3.2.4 ——— Calcul de χ_1 , χ_2 , χ_3

Des valeurs de χ_1 - χ_2 , χ_2 - χ_3 (équations 4.2 et 4.3) et de la susceptibilité moyenne $\chi_M = -98,8$ nous calculons χ_1 , χ_2 , χ_3 :

Température ordinaire

- 80°K

$$\chi_1 = -76,55 \pm 0,4$$

$$\chi_1 = -75,54 \pm 0,4$$

$$\chi_2 = -106,54 \pm 0,4$$

$$\chi_2 = -106,95 \pm 0,4$$

$$\chi_3 = -113,37 \pm 0,4$$

$$\chi_3 = -113,97 \pm 0,4$$

REMARQUE — Le deuxième chiffre après la virgule n'a de sens que lorsque l'on considère la différence entre les résultats obtenus à la température ordinaire et à 80°K.

4.3.3 ——— Chlorodurène

Le chlorodurène cristallise dans le système monoclinique $|^{98}|$. Son groupe spatial est $P 2_1/a$. Sa maille élémentaire, qui contient 4 molécules, est définie par les valeurs suivantes :

$$a = 15,89 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad b = 5,80 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad c = 11,17 \overset{\circ}{\text{Å}} \quad \beta = 109^\circ 38'$$

Les cristaux ont été obtenus par la méthode de Bridgmann. L'axe de croissance est b et les cristaux se clivent suivant le plan (010). Il n'a pas été possible d'obtenir des arêtes de clivage suivant a ou c , mais seulement suivant l'axe $|^{102}|$ désigné par Δ_1 sur la figure 23.

Le chlorodurène se sublimant rapidement, les mesures ont été particulièrement longues et délicates pour ce composé. Le cristal se décollait souvent avant la fin de la mesure. Ainsi il n'a été possible de faire

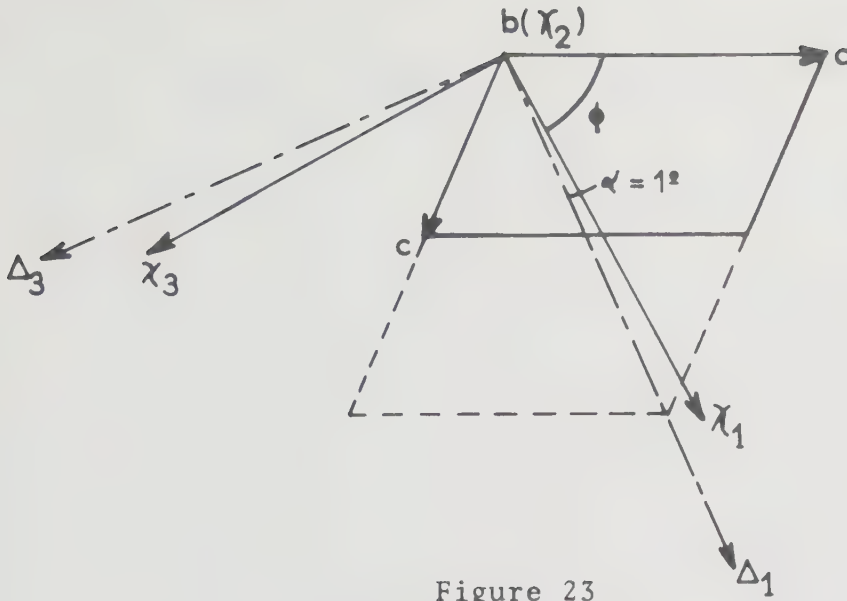


Figure 23

qu'une mesure à 80°K.

Les résultats concernant 4 monocristaux différents pesant de 200 à 250 mg sont les suivants :

$$\text{axe } b : \chi_1 - \chi_3 = 34,23 \pm 0,1 \quad \text{angle } \alpha = 1^\circ$$

$$\text{axe } \Delta_1 : \chi_{\Delta_3} - \chi_2 = 25,75 \pm 0,1$$

N'ayant, pour l'instant, mesuré l'anisotropie que suivant deux directions, nous ne pouvons vérifier la cohérence des résultats. Nous calculerons cependant les susceptibilités cristallines χ_1 , χ_2 , χ_3 .

Les deux référentiels $O\Delta_1\Delta_2\Delta_3$ et $O\chi_1\chi_2\chi_3$ sont liés par le système de cosinus directeurs suivant :

	χ_1	χ_2	χ_3
Δ_1	$\cos \alpha$	0	$\cos(\frac{\pi}{2} - \alpha)$
Δ_2	0	1	0
Δ_3	$\cos(\frac{\pi}{2} + \alpha)$	0	$\cos \alpha$

D'après l'expression 4.1 on peut écrire :

$$\chi_{\Delta_3} = \chi_1 \cos^2(\frac{\pi}{2} + \alpha) + \chi_3 \cos^2 \alpha$$

$$\alpha = 1^\circ \quad \text{d'où} \quad \chi_{\Delta_3} \approx \chi_3$$

Le système d'équations est le suivant :

$$x_1 - x_3 = 34,2 \pm 0,1$$

$$x_3 - x_2 = 25,7 \pm 0,1$$

$$\frac{1}{3} (x_1 + x_2 + x_3) = 116 \pm 1$$

d'où

$$x_1 = -84,6 \pm 0,5$$

$$x_2 = -144,5 \pm 0,5$$

$$x_3 = -118,8 \pm 0,5$$

$$\phi = 67^\circ 13'$$

Ces résultats pourraient être complétés par des mesures suivant une troisième direction.

4.3.4 ——— Détermination des susceptibilités principales cristallines x_1 , x_2 , x_3 de l' α -cyanocinnamotrile

La structure cristallographique de l' α -cyanocinnamotrile a été déterminée par AUVRAY ^[16]. Ce composé cristallise dans le système monoclinique. Son groupe spatial est $P 2_1/c$. Sa maille élémentaire, qui contient 4 molécules, est définie par les valeurs suivantes :

$$a = 9,38 \text{ \AA} \quad b = 4,01 \text{ \AA} \quad c = 22,14 \text{ \AA} \quad \beta = 93,5^\circ$$

Nous avons obtenu des monocristaux par évaporation lente de solutions dans l'alcool éthylique. Ils se présentent en batonnets d'environ 5 à 10 mm de longueur et 1 à 2 mm de largeur. L'axe d'allongement du cristal est l'axe b et les faces (100) sont bien développées (figure 24).

4.3.4.1 ——— Résultats expérimentaux

L' α -cyanocinnamotrile ne se sublimant pas à température ordinaire, nous n'avons pas rencontré ici les difficultés notées pour le durène et ses dérivés. Les mesures ont été faites sur 4 cristaux différents pesant de 7 à 42 mmg. Etant donné que l'axe d'allongement est l'axe b et que

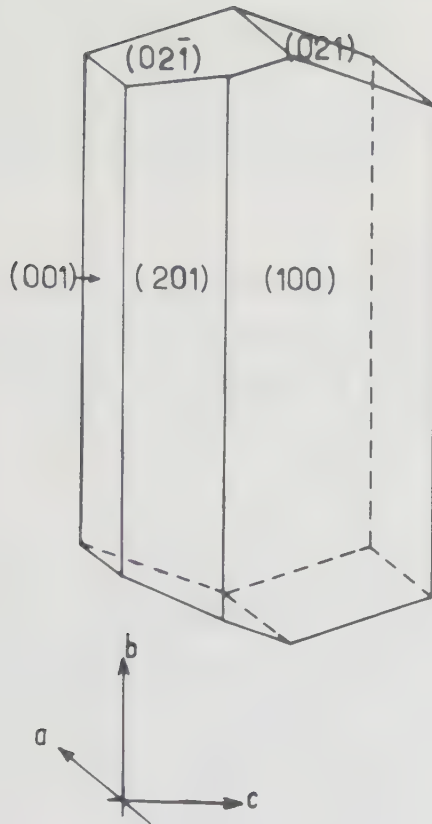


Figure 24

les faces (100) sont bien développées nous avons suspendu les cristaux suivant b , c et a' .

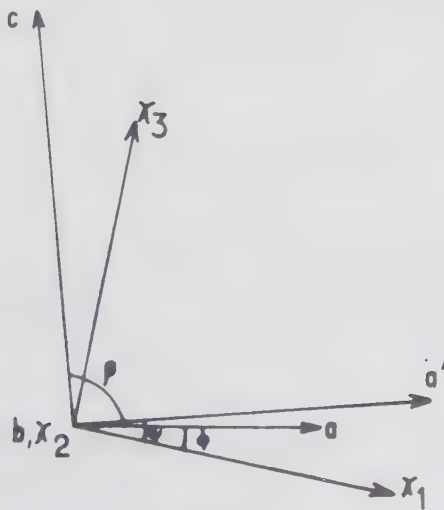


Figure 25

Ces suspensions permettent les mesures suivantes :

axe b : anisotropie $\chi_1 - \chi_3$ et angle ϕ

axe c : anisotropie $\chi_{a'a'} - \chi_2$

axe a' : anisotropie $\chi_{cc} - \chi_2$

Les résultats expérimentaux donnés en indiquant la dispersion des valeurs obtenues sur les différents cristaux et suspensions sont les suivants :

== Suspension suivant b :

L'axe c étant bien défini sur le cristal, on peut mesurer l'angle $\beta + \phi$.

Température ordinaire

80°K

$$\beta + \phi = 122^\circ 6$$

$$\beta + \phi = 121^\circ 2$$

$$\chi_1 - \chi_3 = 14,27 \pm 0,005$$

$$\chi_1 - \chi_3 = 15,79 \pm 0,01$$

Les axes χ_1 et χ_3 sont donc disposés comme il est indiqué sur la figure 25.

== Suspension suivant c :

$\chi_{a'a'}$ est l'axe de plus grande susceptibilité, en valeur algébrique.

Température ordinaire

80°K

$$\chi_{a'a'} - \chi_2 = 44,35 \pm 0,1$$

$$\chi_{a'a'} - \chi_2 = 46,7 \pm 0,2$$

== Suspension suivant a' :

χ_{cc} est l'axe de plus grande susceptibilité, en valeur algébrique.

Température ordinaire

80°K

$$\chi_{cc} - \chi_2 = 38,6 \pm 0,6$$

$$\chi_{cc} - \chi_2 = 38,9 \pm 0,6$$

La suspension suivant a' conduit à une plus grande incertitude due à l'erreur de suspension.

4.3.4.2 — Equations permettant le calcul des susceptibilités principales χ_1, χ_2, χ_3 .

Les deux référentiels $Oa'bc$ et $Ox_1x_2x_3$ sont liés par le système de cosinus directeurs suivant :

	x_1	x_2	x_3
a'	$\cos \psi$	0	$-\sin \psi$
b	0	1	0
c	$\sin \psi$	0	$\cos \psi$

$$\psi = \phi + \beta - \frac{\pi}{2}$$

Dans le référentiel $Ox_1x_2x_3$, le tenseur des susceptibilités se réduit aux termes diagonaux χ_1, χ_2, χ_3 . Dans le référentiel $Oa'bc$ il s'écrit

$$\begin{vmatrix} \chi_{a'a'} & 0 & \chi_{a'c} \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ \chi_{a'c} & 0 & \chi_{cc} \end{vmatrix}$$

A partir de l'expression 4.1

$$\chi_{jl} = \sum_{k1} \alpha_{kl} \alpha_{ij} \alpha_{ki}$$

il est possible d'exprimer $\chi_1 - \chi_2$, $\chi_2 - \chi_3$ et $\chi_1 - \chi_3$ en fonction des grandeurs mesurées :

$$\chi_1 - \chi_2 = (\chi_1 - \chi_3) \sin^2 \psi + (\chi_{a'a'} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \cos^2 \psi + (\chi_{cc} - \chi_2)$$

$$\chi_2 - \chi_3 = (\chi_1 - \chi_3) \cos^2 \psi - (\chi_{a'a'} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \sin^2 \psi - (\chi_{cc} - \chi_2)$$

$$\chi_1 - \chi_3 = \frac{\chi_{a'a'} - \chi_{cc}}{\cos^2 \psi}$$

4.3.4.3 — Cohérence des résultats expérimentaux

Pour calculer $\chi_1 - \chi_2$ et $\chi_2 - \chi_3$ les deux suspensions suivant b et c suffisent. La suspension suivant l'axe a' conduit, comme nous l'avons

vu précédemment, à une plus grande incertitude sur le résultat. Nous utiliserons cependant la valeur de $\chi_{cc} - \chi_2$ pour vérifier la cohérence des résultats.

REMARQUE — Comme nous l'avons fait pour le durène, on peut calculer l'erreur due à un écart de suspension :

$$d(\chi_{cc} - \chi_2) = -d(\chi_{a'a'} - \chi_2) = (\chi_1 - \chi_3) \sin 2\psi \, d\psi$$

Ce qui correspond pour un écart de 1° aux valeurs suivantes :

$$\text{Suspension c : } \chi_{a'a'} - \chi_2 = 44,3 \pm 0,7$$

$$\text{Suspension a' : } \chi_{cc} - \chi_2 = 38,9 \pm 0,6$$

La dispersion des résultats expérimentaux correspond à cette erreur pour $\chi_{cc} - \chi_2$ mais est bien inférieure pour $\chi_{a'a'} - \chi_2$ ($\pm 0,1$ au lieu de $\pm 0,7$).

On peut calculer une valeur de l'angle ψ à partir de l'expression

$$\cos 2\psi = \frac{(\chi_{a'a'} - \chi_2) - (\chi_{cc} - \chi_2)}{\chi_1 - \chi_3}$$

== *Température ordinaire*

$$\psi_{\text{calculé}} = 33^\circ 7'$$

$$\phi + \beta = \psi + \frac{\pi}{2}$$

$$(\phi + \beta)_{\text{calculé}} = 123^\circ 7'$$

$$(\phi + \beta)_{\text{mesuré}} = 122^\circ 36'$$

Ces deux valeurs de l'angle $(\phi + \beta)$ sont en bon accord, compte tenu de l'imprécision sur la mesure de $\chi_{cc} - \chi_2$.

== $80^\circ K$

$$\psi_{\text{calculé}} = 30^\circ 12'$$

$$(\phi + \beta)_{\text{calculé}} = 120^\circ 12'$$

$$(\phi + \beta)_{\text{mesuré}} = 121^\circ 12'.$$

On remarque que l'accord est moins bon qu'à température ordinaire. Mais on considère la valeur mesurée comme bonne, la différence de $1^{\circ}4/10$ entre les valeurs de cet angle mesuré à température ordinaire et à 80°K étant nette et reproductible d'un cristal à l'autre.

La valeur calculée est plus incertaine étant donnée l'erreur sur la mesure de $\chi_{\text{CC}} - \chi_2$.

4.3.4.4 ——— Calcul de χ_1 , χ_2 , χ_3

== *Température ordinaire*

$$\chi_1 - \chi_2 = 48,49$$

$$\chi_2 - \chi_3 = -34,22$$

$$\chi_M = \frac{1}{3} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = -87,8$$

d'où $\chi_1 = -66,88 \pm 0,3$

$$\chi_2 = -115,37 \pm 0,3$$

$$\chi_3 = -81,15 \pm 0,3$$

== 80°K

$$\chi_1 - \chi_2 = 50,93$$

$$\chi_2 - \chi_3 = -35,15$$

$$\frac{1}{3} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = -87,8$$

d'où $\chi_1 = -65,56 \pm 0,3$

$$\chi_2 = -116,48 \pm 0,3$$

$$\chi_3 = -81,34 \pm 0,3$$

4.4 ——— ANISOTROPIE MOLECULAIRE. DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES PRINCIPALES MOLECULAIRES K_1 , K_2 , K_3 A TEMPERATURE ORDINAIRE

Nous avons déterminé précédemment les susceptibilités cristallines χ_1 , χ_2 , χ_3 du durène, de l'iododurène, du chlorodurène et de l' α -cyano-cinnamonnitrile. Ces susceptibilités cristallines résultent de la composition des susceptibilités moléculaires principales K_1 , K_2 , K_3 des molécules de la maille. On suppose que les molécules conservent leurs propriétés intrinsèques dans le cristal ; l'expression des susceptibilités cristallines en fonction des susceptibilités principales moléculaires se réduit alors à la contribution d'une seule molécule de la maille.

Il s'agit maintenant de déterminer, pour chaque molécule, la direction et la grandeur de ces susceptibilités moléculaires.

Dans le système triclinique l'expérience donne directement la direction de ces axes. Pour les autres systèmes, ils sont choisis en fonction de la symétrie dans la molécule.

Si la molécule ne possède pas d'élément de symétrie, ce choix ne peut être qu'arbitraire.

E. POQUET [91] a fait une étude critique de la détermination des susceptibilités moléculaires dans le cas du système monoclinique pour deux molécules symétriques : le naphthalène et le pyrène. Elle a montré que le calcul des susceptibilités moléculaires nécessite une structure cristallographique très raffinée et que l'équation de compatibilité entre les données cristallographiques et magnétiques doit être vérifiée avec précision.

Nous devons donc nous attendre à des difficultés pour les molécules étudiées, dues d'une part au choix des directions K_1 , K_2 , K_3 , d'autre part à l'imprécision de certaines structures cristallographiques.

Avant d'étudier chaque cas, indiquons brièvement la méthode de calcul utilisée.

4.4.1 ——— Méthode de calcul

4.4.1.1 ——— Système monoclinique

Supposons bien déterminé le référentiel K_1 , K_2 , K_3 . Les données cristallographiques permettent de déterminer les cosinus directeurs liant ce référentiel au référentiel cristallin $Oabc'$.

	K_1	K_2	K_3
a	α_1	α_2	α_3
b	β_1	β_2	β_3
c'	γ_1	γ_2	γ_3

Rappelons d'une part que a et b sont les axes directs du système cristallin et c' l'axe réciproque, d'autre part que le tenseur des susceptibilités cristallines dans le référentiel Oabc' s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \chi_{aa} & 0 & \chi_{ac'} \\ 0 & \chi_{bb} & 0 \\ \chi_{ac'} & 0 & \chi_{c'c'} \end{vmatrix}$$

Nous avons :

$$\chi_{aa} = K_1 \alpha_1^2 + K_2 \alpha_2^2 + K_3 \alpha_3^2$$

$$\chi_{bb} = K_1 \beta_1^2 + K_2 \beta_2^2 + K_3 \beta_3^2$$

$$\chi_{c'c'} = K_1 \gamma_1^2 + K_2 \gamma_2^2 + K_3 \gamma_3^2$$

$$\chi_{ac'} = K_1 \alpha_1 \gamma_1 + K_2 \alpha_2 \gamma_2 + K_3 \alpha_3 \gamma_3$$

$$\chi_{ac'} = \chi_{c'a}$$

L'étude aux rayons X donne les cosinus directeurs α , β , γ .

χ_{aa} , χ_{bb} , $\chi_{c'c'}$, $\chi_{ac'}$ sont déterminées à partir des mesures d'anisotropie cristalline.

Pour que le système des 4 équations à 3 inconnues soit compatible il faut que le déterminant suivant soit nul

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha_1^2 & \alpha_2^2 & \alpha_3^2 & \chi_{aa} \\ \beta_1^2 & \beta_2^2 & \beta_3^2 & \chi_{bb} \\ \gamma_1^2 & \gamma_2^2 & \gamma_3^2 & \chi_{c'c'} \\ \alpha_1 \gamma_1 & \alpha_2 \gamma_2 & \alpha_3 \gamma_3 & \chi_{ac'} \end{vmatrix} = 0$$

Ce déterminant, une fois développé, se ramène à une expression du type :

$$\Delta = \chi_{aa} (A) + \chi_{bb} (B) + \chi_{c'c'} (C) + \chi_{ac'} (D)$$

A, B, C, D, étant des expressions ne contenant que des termes α_i , β_i , γ_i .

Il s'agit d'annuler le déterminant Δ en restant dans les limites d'incertitude pour χ_{aa} , χ_{bb} etc..., les expressions A, B, etc... restant constantes.

Si ce déterminant est nul, les données cristallographiques et magnétiques sont compatibles et il ne reste plus qu'à calculer les racines K_1 , K_2 , K_3 du système d'équations 4.6.

S'il n'est pas possible d'annuler Δ , ou bien les mesures magnétiques sont mauvaises ou bien les cosinus directeurs sont incertains ; incertitude due à une structure cristallographique trop imprécise ou des directions K_1 , K_2 , K_3 incorrectes.

4.4.1.2 ——— Système orthorhombique

La méthode de calcul est la même que précédemment.

Les cosinus directeurs seront :

	K_1	K_2	K_3
a	α_1	α_2	α_3
b	β_1	β_2	β_3
c	γ_1	γ_2	γ_3

a, b, c sont les axes directs du système cristallin.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII en langage Fortran.

4.4.2 ——— Résultats

4.4.2.1 ——— Durène

Etant donnés les éléments de symétrie de la molécule, la direction des axes magnétiques principaux devrait être celle indiquée sur la figure 26.

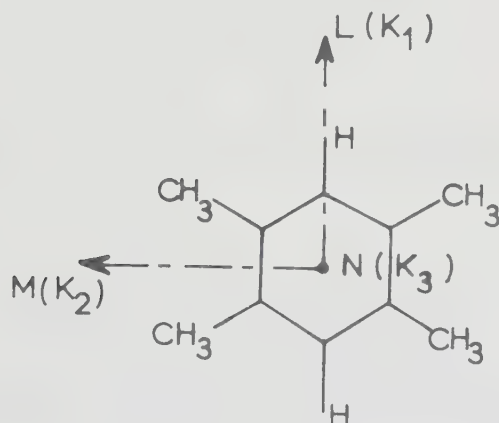


Figure 26

Les cosinus directeurs ont été calculés à partir de la structure récemment proposée par PRINCE ^[102]

	K_1	K_2	K_3
a	0,0962	0,6426	-0,7610
b	0,0384	0,7624	0,6470
c'	-0,9946	0,0914	-0,0473

Les données magnétiques sont calculées à partir des valeurs de χ_1 , χ_2 , χ_3 et des expressions données au paragraphe 4.3.2.2

$$\chi_{aa} = -113,5 \pm 0,5$$

$$\chi_{bb} = \chi_2 = -106,5 \pm 0,4$$

$$\chi_{c'c'} = -76,6 \pm 0,5$$

$$\chi_{ac'} = -1,90 \pm 0,2$$

Ces valeurs donnent un déterminant nul, ce qui indique que les données magnétiques et cristallographiques sont compatibles.

Nos résultats et ceux obtenus par KRISHNAN ^[30] figurent dans le tableau ci-après :

	Nos Résultats	Krishnan
K_1	- 76,4	- 77,3
K_2	- 87,9	- 82,4
K_3	-132,1	-143,9

L'écart entre les résultats obtenus par KRISHNAN et les nôtres provient d'une part des valeurs différentes obtenues pour χ_1 , χ_2 , χ_3 § 4.3.2, d'autre part de références cristallographiques différentes.

Nous obtenons une anisotropie plus forte dans le plan de la molécule et une exaltation du diamagnétisme plus faible perpendiculairement à ce plan.

4.4.2.2 ——— Iododurène

Etant donnés les éléments de symétrie de la molécule, les axes magnétiques principaux sont choisis comme il est indiqué sur la figure 27.

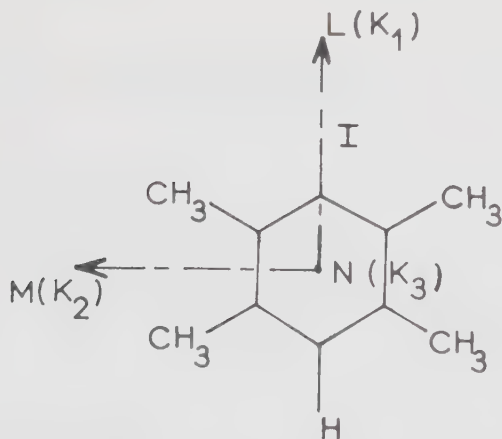


Figure 27

Les cosinus directeurs ont été calculés à partir de la structure étudiée aux rayons X par SANQUER. Mais cette structure n'est qu'approximative, d'une part parce qu'elle a été déterminée à partir d'intensités mesurées sur films, d'autre part parce que la présence de l'atome d'iode ne permet pas de positionner les atomes de carbone plus légers avec une précision suffisante. Il en résulte une incertitude sur les valeurs des cosinus directeurs.

Les calculs de K_1 , K_2 , K_3 ont été faits à partir de deux systèmes de cosinus directeurs.

	K_1	K_2	K_3		K_1	K_2	K_3
a	-0,8140	-0,3850	0,4410	a	-0,8000	0,3800	0,4550
b	0,0090	0,7500	0,6620	b	0,0100	-0,7500	0,6610
c	-0,5820	0,5390	-0,6070	c	-0,6000	-0,5410	-0,5960

$$\chi_{aa} = \chi_1 = -129,6 \pm 0,4$$

$$\chi_{bb} = \chi_2 = -146,2 \pm 0,4$$

$$\chi_{cc} = \chi_3 = -142,5 \pm 0,4$$

Les susceptibilités principales moléculaires obtenues sont les suivantes :

$$K_1 = -113,5$$

$$K_1 = -114,7$$

$$K_2 = -103,3$$

$$K_2 = -107,2$$

$$K_3 = -200,9$$

$$K_3 = -196,5$$

REMARQUE — Le déterminant des cosinus directeurs étant très petit explique de plus que des faibles variations sur les cosinus directeurs modifient fortement les valeurs des K_i .

Les valeurs de K_1 , K_2 , K_3 ne sont qu'indicatives. Les résultats sont cependant significatifs en ce qui concerne l'anisotropie très marquée de la liaison C-I.

Notons qu'un affinement de la structure par diffraction des neutrons est en cours [103].

4.4.2.3 — Chlorodurène, α -cyanocinnamotrile

L'étude cristallographique [98] et l'étude diélectrique [104] ont mis en évidence, dans le chlorodurène, un désordre d'ordre dynamique. Les éléments de symétrie de la molécule n'apparaissent plus (figure 28).

Les nombreux essais effectués pour déterminer la direction des axes principaux n'ont pas permis d'obtenir un résultat cohérent entre les données cristallographiques et magnétiques.

On se heurte à la même difficulté pour l' α -cyanocinnamotrile : absence d'éléments de symétrie de la molécule elle-même.

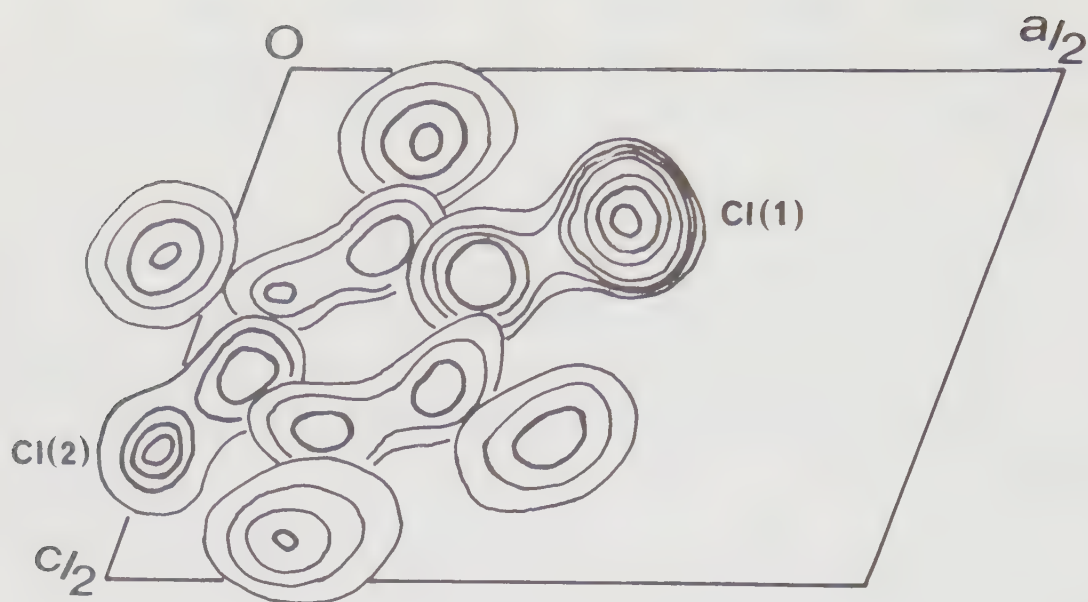


Figure 28

Pour ces deux composés, nous nous proposons de faire une recherche systématique pour déterminer la direction des axes principaux.

— Conclusion

D'après les indications données par N. LUMBROSO [29], nous avons construit, au Laboratoire, un appareil permettant de mesurer l'anisotropie cristalline. Nous avons vu que les mesures sont longues et délicates, mais les résultats sont obtenus avec une bonne précision.

Les mesures ont été faites pour le durène*, l'iododurène, le chlorodurène** et l' α -cyanocinnamionitrile. Nous avons vérifié la cohérence des résultats obtenus pour les diverses suspensions. Nous envisageons de plus, de mesurer, pour chaque composé, la valeur d'une susceptibilité principale afin de vérifier la cohérence entre mesures d'anisotropie et susceptibilité moyenne.

* Le durène a déjà été étudié par KRISHNAN [30] [100]

** Pour le chlorodurène, nous devons mesurer à température ordinaire l'anisotropie suivant une troisième direction et à 80°K suivant les trois directions étudiées.

Mais la variation de l'anisotropie cristalline observée entre la température ordinaire et 80°K liée à la variation de l'amplitude d'oscillation des molécules dans les cristaux et à l'anisotropie de dilatation de ces cristaux, ne pourra être interprétée qu'après détermination de la structure cristallographique de ces molécules à basse température.

L'anisotropie moléculaire a pu être calculée à température ordinaire pour le durène et l'iododurène. Les valeurs obtenues mettent en évidence, comme prévu, l'exaltation du diamagnétisme perpendiculairement au plan de la molécule. Cette exaltation est particulièrement importante dans le cas de l'iododurène.

L'absence d'élément de symétrie de la molécule, due, pour le chlorodurène à un phénomène de réorientation et pour l' α -cyanocinnamionitrile à la géométrie même de la molécule, n'ont pas permis de déterminer la direction des axes principaux pour ces deux composés. Nous envisageons de faire une recherche systématique de la direction de ces axes.

Comme nous l'avons déjà dit, il nous paraît en effet intéressant de continuer cette étude de l'anisotropie cristalline et moléculaire du durène et de ses dérivés, en liaison avec les résultats déjà obtenus au Laboratoire par SANQUER ^[105] qui a étudié par spectroscopies Raman et Infra-Rouge Lointain les vibrations externes de monocristaux de durène, iododurène et chlorodurène et par CHARBONNEAU ^[98] qui a été amené à faire l'hypothèse d'une réorientation moléculaire après l'étude cristallographique du chlorodurène.

Dans le cadre des recherches entreprises par ailleurs au Laboratoire, nous envisageons de plus, d'étudier l'anisotropie cristalline d'autres composés et de faire les mesures en abaissant la température jusque 20°K (hydrogène liquide), température à laquelle on peut considérer que la possibilité de vibration est la même qu'au zéro absolu.

Conclusion

L'étude du spectre des protons aromatiques nous a permis de montrer pour les divers composés étudiés, l'existence de deux conformères en équilibre dynamique en solution. Les plans du cycle aromatique dans ces deux conformères sont disposés symétriquement par rapport au plan vinylique ; le cycle aromatique faisant un angle θ avec ce plan. La grandeur de cet angle augmente avec l'encombrement stérique des différents substituants des carbones α et β .

Notons que lorsque $R^2 = C_6H_5$, dans les diverses conformations privilégiées, les deux phényles ont une position équivalente par rapport au plan vinylique. Ces résultats correspondent aux valeurs des moments dipolaires.

La comparaison des déplacements chimiques expérimentaux et des constantes d'écran calculées du proton vinylique et des protons aromatiques d'une part, les valeurs observées pour le déplacement chimique des protons du groupement ester d'autre part, nous ont permis de préciser la conformation de ce groupement. Cette conformation est s-cis pour les esters trans avec $R^2 = H$, CH_3 et C_2H_5 et pour l'ester cis avec $R^2 = H$. Par contre, ce groupement présente deux conformations intermédiaires entre s-cis et s-trans dans le cas où $R^2 = C_6H_5$ et dans le cas des esters cis avec $R^2 = CH_3$ et C_2H_5 . Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par l'étude des moments dipolaires.

Notre étude permet de dégager l'influence des différents facteurs structuraux sur le déplacement chimique des protons aromatiques. Si le groupement R^1 n'est pas substitué ($X=H$) et si $R^2=H$, la conjugaison, liée au terme diamagnétique, les effets d'anisotropie et de champ électrique du groupement nitrile ou ester situés en cis du cycle expliquent le spectre AA'BB'C observé. Avec $X=H$ et $R^2=CH_3$, C_2H_5 ou C_6H_5 , la conjugaison

n'est plus suffisante pour différencier $\delta AA'$ de $\delta BB'$ et l'effet d'anisotropie et de champ électrique du groupement nitrile est négligeable ; dans ce cas cependant, l'effet du groupement ester sur le noyau aromatique en cis explique l'existence d'un spectre $AA'BB'C$ pour ces protons aromatiques. Un groupement phényle aura donc un comportement caractéristique suivant qu'il se trouve en cis d'un groupement nitrile ou ester.

Un substituant X différent de H modifie principalement le déplacement chimique des protons BB' ; ces variations ne dépendent que de la nature de ce substituant.

L'exaltation de la conjugaison dans ces composés et sa variation avec la substitution en R^2 et celle en "para" sur le cycle est mise en évidence par l'étude des moments dipolaires. Une substitution en R^2 entraîne une nette dépréciation de la conjugaison ; la variation obtenue alors pour le moment dipolaire correspond à celle observée pour $\delta AA'$.

La substitution en para sur le phényle conduit à une polarisation exaltée de la molécule. L'écart important mis en évidence par rapport à l'additivité des systématiques classiques est dû à de grands moments d'interaction ΔM . On observe que ΔM varie linéairement avec le déplacement chimique du proton vinylique et avec le terme $\Delta\chi_M$.

Pour les substituants angulaires $X=OH$ et $X=OCH_3$ seuls sont sur les courbes traduisant les relations précédentes les points correspondants à l'existence de deux conformations pour le phényle.

Les moments dipolaires obtenus pour les composés à substituants "angulaires" OH , OCH_3 et $N(CH_3)_2$ permettent de conclure que lorsque $R^2=H$ l'énergie de résonance est suffisante pour maintenir ces substituants dans le plan du cycle, l'azote dans $N(CH_3)_2$ est alors hybridé sp^2 . Si R^2 devient plus volumineux, la diminution de l'énergie de résonance qui en résulte entraîne un écart entre les plans du substituant OR et du phényle et une hybridation sp^3 pour l'atome d'azote.

L'étude de l'anisotropie magnétique nous aurait permis d'approfondir cette analyse de l'exaltation de la conjugaison et de l'effet des substituants sur cette exaltation. Mais seule est connue la structure cristallographique de l' α -cyanocinnamonitrile. De plus, la mesure, pour ce composé de l'anisotropie cristalline ne nous a pas permis de calculer l'anisotropie moléculaire : il n'a pas été possible, pour l'instant, de déterminer la direction des axes principaux.

Nous envisageons une étude cristallographique complète de quelques uns de ces composés afin de préciser l'anisotropie moléculaire.

Chapitre 1

1.1 ——— ETUDE THEORIQUE

1.1.1 ——— Terme diamagnétique σ_d^{HH}

1.1.2 ——— Anisotropie des atomes voisins

1.1.3 ——— Effet de champ électrique

1.2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE

1.3 ——— INTERPRETATION des RESULTATS

1.3.1 ——— Le proton vinylique

1.3.1.1 ——— Comparaison entre les différentes séries de composés. Conformation de l'ester trans

1.3.1.2 ——— Variation de δ_H avec la substitution sur le phényle

1.3.2 ——— Les protons aromatiques

1.3.2.1 ——— Résultats expérimentaux

- a) $R^2=H$, variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X
- b) $X=H$, variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec R^2
- c) Variation de $\delta_{AA'}$ et $\delta_{BB'}$ avec X et R^2

1.3.2.2 ——— Résultats théoriques

- a) Calcul des constantes d'écran
- b) résultats

1.3.2.3 ——— Equivalence des protons ortho d'une part et des protons méta d'autre part.

1.3.2.4 ——— Conformation du groupement ester

- a) dans les esters cis
- b) dans l'ensemble des esters cis et trans

1.3.2.5 ——— Interprétation du type des spectres obtenus

1.3.2.6 ——— Position des phényles lorsque $R^1=R^2=pXC_6H_4$

CONCLUSION.

Chapitre 2

2.1 ——— GENERALITES

- 2.1.1 ——— Le moment σ de la molécule
- 2.1.2 ——— Effets inductifs d'un substituant X dans un radical adjacent
- 2.1.3 ——— Effet mésomère d'un substituant X dans un radical adjacent non saturé
 - Détermination du moment mésomère
- 2.1.4 ——— Moment d'interaction

2.2 ——— ETUDE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

2.3 ——— INTERPRETATION DES RESULTATS

- 2.3.1 ——— Composés aliphatiques
- 2.3.2 ——— Conformations du phényle
 - Moment de l' α -cyanométanitrocinnamotrile
- 2.3.3 ——— Etude de l' α -cyanocinnamotrile et de l' α -cyanocinnamate d'éthyle
- 2.3.4 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution sur le cycle
 - 2.3.4.1 ——— Substitution en para
 - 2.3.4.2 ——— Substitution en ortho et en méta
- 2.3.5 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution en R²
 - 2.3.5.1 ——— Variation de la conjugaison avec R²
 - 2.3.5.2 ——— Variation de la conformation du groupement ester avec R²
- 2.3.6 ——— Variation du moment dipolaire avec la substitution en R² et sur le cycle

CONCLUSION.

Chapitre 3

3.1 ——— GENERALITES SUR LE DIAMAGNETISME

Définitions

3.1.1 ——— Loi d'additivité de Pascal

3.1.2 ——— Applications de la loi d'additivité pour les composés aromatiques

3.1.3 ——— Anisotropie théorique des molécules aromatiques : méthode de London

3.1.4 ——— Comparaison de ΔK_{London} à ΔK_{exp} et Λ_{exp} . Résultats obtenus par HOARAU.

3.2 ——— RESULTATS

3.2.1 ——— Susceptibilité moyenne - Etude de l'incrément Λ

3.2.1.1 ——— Méthodes expérimentales

3.2.1.2 ——— Résultats des mesures

3.2.1.3 ——— Interprétation des résultats

3.2.2 ——— Calcul de ΔK_{London} - Comparaison à l'incrément Λ

3.2.2.1 ——— Choix des paramètres relatifs aux hétéroatomes

3.2.2.2 ——— Résultats.

Chapitre 4

4.1 ——— GENERALITES

4.2 ——— PARTIE EXPERIMENTALE

4.3 ——— ANISOTROPIE CRISTALLINE - DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES
PRINCIPALES CRISTALLINES χ_1, χ_2, χ_3

4.3.1 ——— Iododurène

4.3.2 ——— Durène

4.3.3 ——— Chlorodurène

4.3.4 ——— α -cyanocinnamotrile

4.4 ——— ANISOTROPIE MOLECULAIRE - DETERMINATION DES SUSCEPTIBILITES
PRINCIPALES MOLECULAIRES K_1, K_2, K_3

4.4.1 ——— Méthode de calcul

4.4.2 ——— Résultats

Conclusion

Bibliographie

- 1 - A.C. COPE, C.M. HOFMANN, C. WICKOFF et E. HARDENBERGH, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3453.
A.C. COPE, J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2327.
- 2 - D.T. MOWRY, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 991.
- 3 - A.C. COPE, U.S. Patent 2.665.526 ; Chem. Abstr., 1954, 48, 11484.
P.D. GARDNER et R.L. BRANDON, J. Org. Chem., 1957, 22, 1704.
- 4 - J. HAMELIN et R. CARRIE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 2162.
- 5 - J.P. ALMANGE et R. CARRIE, C.R. Acad. Sc., 1963, 257, 1781.
- 6 - M. BARGAIN, Thèse Ingénieur-Docteur, Rennes, 1962.
- 7 - R. CARRIE et M. BARGAIN, C.R. Acad. Sc., 1961, 253, 1962.
- 8 - J. HAMELIN, D. VANDEVEN et R. CARRIE, C.R. Acad. Sc., 1965, 260, 3102.
- 9 - J. HAMELIN et R. CARRIE, C.R. Acad. Sc., 1965, 261, 1332.
- 10 - A. ROBERT, C.R. Acad. Sc., 1966, 263, 1439.
- 11 - J. HAMELIN et R. CARRIE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 5, 2162.
- 12 - M. BARGAIN, C.R. Acad. Sc., 1962, 254, 130
1962, 255, 1948
1963, 256, 1990
- 13 - P. RIVET-LE GUELLEC, D. VANDEVEN et R. CARRIE, C.R. Acad. Sc., 1963, 257, 2124.
- 14 - H. LE MOAL, R. CARRIE, A. FOUCAUD, M. BARGAIN et C. SEVELLEC, Bull. Soc. Chim. Fr., 1966, 3, 1033.
- 15 - J.C. MESSENGER, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 1966, 89, 134.
- 16 - P. AUVRAY, Thèse 3ème cycle, Rennes, 1969.
- 17 - J.A. POPLER, J. Chem. Phys., 1962, 37, 53.
- 18 - F. TONNARD, S. ODIOT et M.L. MARTIN, Can. J. Chem., 1970, 48, 3154.
- 19 - T. HAYASHI, J. Org. Chem., 1966, 31, 3253.
- 20 - G.E. COATES et L.E. SUTTON, J. Chem. Soc., 1942, 567.
- 21 - B. ANCIAN et J.P. DOUCET, J. Chim. Phys., 1972, 69, 1211.
- 22 - R.N. JONES, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1818.
- 23 - L.M. JACKMAN, "Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", The Macmillan Co, New-York, N.Y., 1959, 119.
- 24 - A. PACAULT, Thèse, Paris, 1946 ; Ann. Chim., 1946, 1, 527.

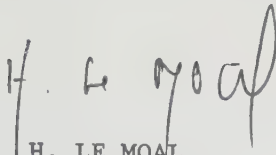
- 25 - F. LONDON, J. Phys. Rad., 1937, 8, 397.
- 26 - F. LONDON, C.R. Acad. Sc., 1937, 205, 28.
- 27 - L. CARALP et J. HOARAU, J. Chim. Phys., Phys. Chim. Bio., 1972, 69, 774.
- 28 - J. HOARAU, Thèse, Paris, 1954, Ann. Chim., 1956, 1, 544.
- 29 - N. LUMBROSO-BADER, Thèse, Paris, 1955, Ann. Chim., 1956, 1, 687.
- 30 - KRISHNAN, GUHA, BANERJEE, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1933, A231, 235.
- 31 - N.F. RAMSEY, Phys. Rev., 1950, 78, 699.
- 32 - J.I. MUSER, J. Chem. Phys., 1965, 43, 4081.
- 33 - G. FRAENKEL, R.E. CARTER, A. Mc LACHLAN et J.H. RICHARDS, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 5846.
- 34 - A.D. BUCKINGHAM, Canad. J. Chem., 1960, 38, 300.
- 35 - J.A. POPL, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH, J. Chem. Phys., 1967, 47, 2026.
- 36 - M.A. WEINBERGER, R.M. HEGGIE et H.L. HOLMES, Canad. J. Chem., 1965, 43, 2585.
- 37 - W. NAGAI et T. MIWA, Nippon Kagaku Zasshi, 1968, 89, 958.
- 38 - W. NAGAI, Nippon Kagaku Zasshi, 1970, 91, 362.
- 39 - W.M. PHILLIPS et D.J. CURRIE, Canad. J. Chem., 1969, 47, 3137.
- 40 - S.W. TOBEY, J. Org. Chem., 1969, 34, 1281.
- 41 - R.J.W. LE FEVRE et A. SUNDARAM, J. Chem. Soc., 1962, 3904.
- 42 - J.C. PIET, Thèse 3ème cycle, Rennes, 1970.
- 43 - J.E. DUBOIS et J.P. DOUCET, J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol., 1967, 64, 1145.
- 44 - GURUDATA, J.B. STOTHERS et J.D. TALMAN, Canad. J. Chem., 1967, 45, 731.
- 45 - E.A. BRAUDE et F.C. NACHOD, "Determination of organic structures by physical methods", Academic Press, New-York, 1955, p. 173.
- 46 - H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Jap., 1960, 33, 619.
- 47 - T. HIGUCHI, W. NAGAI, K. NAKATSU, T. MIWA et A. SHIMADA, Isr. J. Chem., 1972, 10, 221.
- 48 - J. SANDSTROM et I. WENNERBECK, Chem. Communic., 1969, 6, 306.
- 49 - L.M. JACKMAN et R.H. WILEY, J. Chem. Soc., 1960, 2886.
- 50 - M.J.S. DEWAR, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3345.
- 51 - T. HIGUCHI, W. NAGAI, K. NAKATSU, T. MIWA et A. SHIMADA, Isr. J. Chem., 1972, 10, 221.
- 52 - C.P. SMYTH, Dielectric Behavior and Structure, Mc Graw-Hill-Book Company, Inc., New-York, 1955.
- 53 - J.W. SMITH, Electric Dipole Moments, Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955.
- 54 - H. LUMBROSO, Les propriétés électriques des molécules, Centre de Documentation Universitaire, Paris, 1960.
- 55 - H. LUMBROSO, Bull. Soc. Chim., 1955, 643.
- 56 - H.M. SMALLWOOD et K.F. HERZFELD, J. Amer. Chem. Soc., 1930, 52, 1919.

- 57 - G.E.K. BRANCH et M. CALVIN, The theory of organic chemistry, Prentice Hall, New-York, 1941.
- 58 - F.R. FRANK, Proc. Roy. Soc., 1935, A, 152, 171.
- 59 - L.E. SUTTON, Proc. Roy. Soc., 1931, A, 133, 668.
- 60 - H. LUMBROSO, J. Chim. Phys., 1954, 51, 206.
- 61 - A. ARCORIA, H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. Chim., 1955, 685.
H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. Chim., 1957, 311.
- 62 - A. ARCORIA, H. LUMBROSO et R. PASSERINI, Bull. Soc. Chim., 1959, 754.
J. BARASSIN, G. TSOUCARIS et H. LUMBROSO, C.R. Acad. Sci., 1961, 253, 2546.
- 63 - E.H. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 714.
- 64 - R. MECKE et K. ROSSWOG, Zeitschr. Elektrochemie, 1956, 60, 47.
- 65 - K. ROSSWOG, Thèse, Freiburg, 1953.
- 66 - R. MECKE et H. SPECHT, Zeitschr. Elektrochemie, 62.
- 67 - J. HAMELIN, D.E.S., Rennes, 1963.
- 68 - H. WEILER-FEILCHENFELD, I. AGRANAT et E.D. BERGMANN, Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 2084.
- 69 - A.L. Mc CLELLAN, Tables of experimental dipôle moments, W.H. Freeman and Co, San Francisco, 1963.
- 70 - D. BESSERRE, C.R. Acad. Sc., 1969, 268, 1821.
- 71 - H. LUMBROSO et P. REYNAUD, C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 1739.
- 72 - C. PIGENET, A. ARCORIA et H. LUMBROSO, C.R. Acad. Sc., 1968, 266, 664.
- 73 - H. LUMBROSO, Bull. Soc. Chim., 1950, 17, 812.
- 74 - M.J. ARONEY, R.J.W. LE FEVRE, R.K. PIERENS, J. Chem. Soc., 1969, 6, 666.
- 75 - J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 428.
- 76 - H. LUMBROSO, Bull. Soc. Chim., 1963, 2515.
- 77 - H. LUMBROSO, Cah. Phys., 1953, 42, 36.
- 78 - H. LUMBROSO et J. BARASSIN, Bull. Soc. Chim., 1965, 3143.
- 79 - L.E. SUTTON, Proc. Roy. Soc., 1931, 133, 688.
- 80 - J. LEONARD et L.E. SUTTON, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 1564.
- 81 - H. LUMBROSO et G. DUMAS, Bull. Soc. Chim., 1955, 651.
- 82 - J.W. SMITH, J. Chem. Soc., 1961, 81.
- 83 - H. LUMBROSO, J. Chim. Phys., 1954, 51, 206.
- 84 - R.J. DOLTER et C. CURRAN, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 4153.
- 85 - J. TILLIEU, Thèse, Paris, 1956, Ann. Phys., 1957, 2, 631.
- 86 - J. TILLIEU et J. GUY, C.R. Acad. Sc., 1954, 239, 1203, 1954, 239, 1283, 1955, 240, 1402, 1956, 242, 1279, 1956, 242, 1436.
- 87 - P. PASCAL, Ann. Chim. Phys., 1910, 19, 5, 1912, 25, 289, 1913, 29, 218.
- 88 - A. PACAULT, Bull. Soc. Chim. Fr., 1949, 16, D371.
- 89 - P. PASCAL, A. PACAULT et J. HOARAU, C.R. Acad. Sc., 1951, 233, 1078.

- 90 - H. FRANCOIS, Bull. Soc. Chim., Fr., 1962, 506.
- 91 - E. POQUET, Thèse, Bordeaux, 1963.
- 92 - W.R. ANGUS, J. FAVEDE, J. HOARAU et A. PACAULT, "Eigenschaften der materie in ihren aggregatzuständen", Propriétés magnétiques, 1967 Springer-Verlag.
- 93 - E. GYOERFLY, C.R. Acad. Sc., 1951, 232, 515.
- 94 - C.A. COULSON et J. DE HEER, J. Chem. Soc., 1952, 483.
- 95 - R. DAUDEL, R. LEFEBVRE et C. MOSER, Quantum Chemistry, Methods and Applications, p. 76.
- 96 - A. STREITWIESER, "Molecular orbital theory for organic chemists", 1961, p. 118, John Wiley and Sons.
- 97 - C. SANDORFY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1949, 615.
- 98 - G. CHARBONNEAU, J. Chim. Phys., 1968, 65, 1590.
- 99 - Y. DELUGEARD et M. SANQUER (à paraître).
- 100 - K. LONSDALE, KRISHNAN, Proc. Roy. Soc. London, 1936, A156, 597.
- 101 - J.M. ROBERTSON, Proceedings of the Royal Society, A, 1933, 141, 594.
- 102 - E. PRINCE, L.W. SCHROEDER et J.J. RUSH, Acta Crystal., 1973, B29, 184.
- 103 - J.W. EDMONDS, Brookhaven.
- 104 - Y. BALCOU, Thèse, Rennes, 1970.
- 105 - M. SANQUER, Thèse, Rennes, 1972.

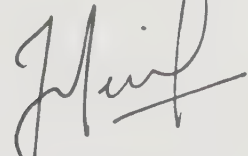
VU :

Le Président de la Thèse


H. LE MOAL

VU :

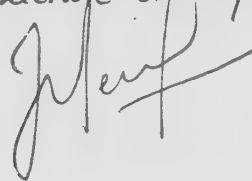
Le Directeur de Thèse


J. MEINNEL

VU et APPROUVE

Rennes, le 19 Avril 1974

Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière"



VU et Permis d'Imprimer N° 141 A

Rennes, le 6 Mai 1974

Le Président de l'Université de Rennes


C. CHAMPAUD

